

FÜNFZEHNTER BAND

ERGEBNISSE DER EXAKTEN
NATURWISSENSCHAFTEN

FERDINAND TRENDELENBURG

 Springer

ERGEBNISSE DER EXAKTEN NATURWISSENSCHAFTEN

REDIGIERT IN GEMEINSCHAFT MIT
F. HUND

VON

FERDINAND TRENDELENBURG

FÜNFZEHNTER BAND

MIT 218 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1936

ISBN-13:978-3-642-93901-3 e-ISBN-13:978-3-642-94301-0
DOI: 10.1007/978-3-642-94301-0

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1936 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1936

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Eirich, Dr. F. und Mark, Professor Dr. H., Wien.	
Hochmolekulare Stoffe in Lösung	I
Geib, Dr. K. H., Leipzig.	
Atomreaktionen	44
Smekal, Professor Dr. A., Halle (Saale).	
Festigkeitseigenschaften spröder Körper	106
Hund, Professor Dr. F., Leipzig.	
Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen	189
Kopfermann, Dr. H., Berlin.	
Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahl- methode	229
Scheibe, Dr. A., Berlin.	
Genauere Zeitmessung	262
Angenheister, Professor Dr. G., Göttingen.	
Bodenschwingungen	310
Brüche, Dr.-Ing. E. und Henneberg, Dr.-Ing. W., Berlin.	
Geometrische Elektronenoptik	365
Inhalt der Bände I—XV.	
I. Namenverzeichnis	422
II. Sachverzeichnis	426

Hochmolekulare Stoffe in Lösung.

Von F. EIRICH und H. MARK, Wien.

Mit 5 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung	I
2. Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem	3
A. Direkte Methoden	4
a) Der „nichtlösende“ Raum	4
b) Farbumschlag von Co-Salzen	4
c) Ausfrieren	5
d) Dampfdruckmessungen	5
e) Dielektrizitätskonstante	7
B. Indirekte Methoden	8
a) Abweichungen vom VAN'T HOFFSchen Gesetz	8
b) Diffusion	10
c) Viskosität	12
3. Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials	18
4. Wechselwirkung der gelösten Teilchen untereinander	22
A. Teilchendispersionen	22
a) Verdünnung	23
1. Verdünnungswärmen	23
2. Weiterlösung	23
b) Viskosität	23
B. Teilchenassoziationen	26
a) Fließanomalien	26
b) Molekulargewichtsbestimmungen und andere Methoden	32
5. Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials	35
Literaturverzeichnis	38

I. Einleitung.

Während die idealen verdünnten Lösungen niedrigmolekularer Stoffe dem theoretischen Verständnis und der mathematischen Behandlung nur mäßige Komplikationen entgegenstellen, war es erheblich schwieriger, Systeme zu behandeln, in welchen eine durch anziehende oder abstoßende Kräfte bedingte *Wechselwirkung* zwischen den gelösten Teilchen untereinander oder zwischen ihnen und der Flüssigkeit nicht mehr zu vernachlässigen ist. Eine eingehende Analyse konnte aber auch hier schließlich zu einer gewissen Beherrschung der Verhältnisse führen. Es sei nur auf die NERNSTSche Theorie der idealen konzentrierten Lösungen, auf die Arbeiten über Solvation von WALDEN, NERNST, OSTWALD und KRUYT, sowie besonders auf die DEBYE-HÜCKELSche

Theorie der starken Elektrolyte verwiesen, um daran zu erinnern, in welchem Ausmaß man das Kräftespiel in solchen Systemen zu erfassen und wiederzugeben in der Lage ist. In all diesen Fällen wird — wohl mit vollem Recht — angenommen, daß die gelösten Moleküle die im festen oder gasförmigen Zustand innegehabte Gestalt beibehalten und daß alle in Betracht kommenden Wechselwirkungen ihren Grund in anziehenden oder abstoßenden Molekular- oder Ionenkräften haben.

Es gibt nun aber Lösungen, bei welchen diese Voraussetzungen nicht mehr zutreffen und die daher eine andere, noch eingehendere Behandlung erfordern; es sind die Lösungen *hochpolymerer Stoffe*. Hier sind nämlich die gelösten Teilchen nicht von der Größenordnung der Lösungsmittelmoleküle, sondern erheblich größer. Sie können über 10^3 mal schwerer sein als die Flüssigkeitsmoleküle und diese auch in ihren Abmessungen entsprechend überragen (145, 161, 209).

Wenn — wie dies oft der Fall ist — die großen Moleküle die Gestalt einer beweglichen Kette haben (Hauptvalenzketten oder Fadenmoleküle), dann ist nach den Gesetzen der Statistik zu erwarten, daß sie in der Lösung eine andere Gestalt annehmen als im festen (kristallisierten) Zustand und es tritt als neue, bei den gewöhnlichen Lösungen nicht vorhandene Frage die nach der Gestalt der gelösten Teilchen auf (62, 123, 146). Wenn auch in dieser Hinsicht Abschließendes noch nicht vorgelegt werden kann, so geben doch die heute zur Verfügung stehenden experimentellen Daten bereits ein in seinen Umrissen festliegendes Bild, dessen genauere Ausmalung die Aufgabe kommender Untersuchungen sein wird.

Die über die molekularen Dimensionen hinausgehende Größe der gelösten Teilchen hat aber auch hinsichtlich der Wechselwirkungen noch wichtige Folgen.

Zunächst ergibt sich, daß zwei in einer strömenden Flüssigkeit vorhandene große Gebilde aufeinander auch bei Abwesenheit jeglicher Kräfte einzuwirken vermögen, nämlich im Wege der durch sie veränderten Flüssigkeitsströmungen (30, 63). Selbst wenn die Teilchen noch so weit voneinander entfernt sind, daß eine direkte gegenseitige Beeinflussung durch Molekül- oder Ionenkräfte nicht in Frage kommt, kann eine *Störungsüberlagerung* eintreten, die experimentell merkbar wird und daher auch theoretisch ermittelt wurde. Zu dem Wechselspiel der anziehenden und abstoßenden Molekularkräfte tritt noch die Strömungsstörung hinzu.

Ferner hat sich gezeigt, daß große nicht kugelförmige Moleküle auch dem Lösungsmittel gegenüber ein *neuartiges* Verhalten zeigen; zu der „wahren“ Solvation, bei welcher die Flüssigkeitsmoleküle durch VAN DER WAALSsche Kräfte an das gelöste Teilchen gebunden sind, tritt noch eine mehr mechanische Behinderung gewisser Flüssigkeitsanteile in ihrer freien Beweglichkeit, welche J. LOEB, MCBAIN, WO. OSTWALD u. a. unter dem Namen *Immobilisierung* in die Betrachtung solcher Systeme eingeführt haben (137, 162).

Bei den Lösungen hochpolymerer Stoffe treten also folgende Fragen besonders hervor:

1. Welches ist die Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen und Flüssigkeit?

- a) Wahre Solvatation durch Molekularkräfte.
- b) Immobilisierung.

2. Welches ist die Wechselwirkung der gelösten Teilchen untereinander?

- a) Strömungsstörung (auch bei Entfernungen über 10 \AA merklich).
- b) VAN DER WAALSsche Anziehungskräfte (bei Entfernungen zwischen 6 und $3,5 \text{ \AA}$ merklich).
- c) VAN DER WAALSsche Abstoßungskräfte (bei Entfernungen unter $3,5 \text{ \AA}$ merklich).

3. Welches ist die mittlere Gestalt der gelösten Teilchen im Falle völliger Unabhängigkeit voneinander?

Man ist heute noch weit davon entfernt, auf diese Fragen eine befriedigende quantitative Antwort geben zu können, aber es scheint der Zeitpunkt gekommen zu sein, durch eine kurze zusammenfassende Diskussion die bereits vorliegenden experimentellen Tatsachen gegeneinander abzuwägen und zu versuchen, hieraus Anhaltspunkte für die Durchführung weiterer, möglichst aufschlußreicher Experimente zu gewinnen.

Der Umfang des vorliegenden Artikels würde ein zu großer sein, wenn alle drei eben aufgezählten Punkte besprochen werden sollten; wir haben daher für den vorliegenden Band der „Ergebnisse“ nur die beiden ersten (Wechselwirkungen behandelnden) Probleme aufgenommen und möchten die Frage nach der Gestalt der Teilchen im gelösten Zustande einer späteren Diskussion überlassen.

2. Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

Es ist zweckmäßig, bei unseren Betrachtungen diese Wechselwirkung an die Spitze zu stellen, weil von ihr in einem gewissen Ausmaße auch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander abhängt, da in eine Flüssigkeitshülle eingepackte Gebilde anders aufeinander wirken als freie. Als Maß der Wechselwirkung stehen im Prinzip verschiedene Größen zur Verfügung. So kann man z. B. jene Arbeit angeben, die nötig wäre, um das in Lösung befindliche Molekül vollständig von dem ihm in irgendeiner Form anhaftenden Lösungsmittel zu befreien oder man kann jene Menge Lösungsmittel hinstellen, die durch das gelöste Molekül in ihren *normalen Flüssigkeitseigenschaften* irgendwie verändert wird. Häufig findet man in der Literatur¹ den Ausdruck „gebundenes“ Lösungsmittel, ein Wort, welches auf das Vorhandensein von Kräften hindeutet

¹ Zusammenfassendes über Terminologie, Methodik und Stand der Ergebnisse bis zum Jahre 1924 siehe den Bericht über die Kolloidtagung 1924, insbesondere das Referat von A. KUHN (122).

und daher nur für die wahre Solvatation gebraucht werden sollte. Die Besprechung der zur Verfügung stehenden Methoden wird zeigen, daß jede eine andere Reichweite oder Art der „Bindung“ zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff untersucht, so daß man einerseits eine Übereinstimmung ihrer Resultate nicht erwarten darf, andererseits aber durch ihre Gesamtheit ein recht umfangreiches Bild dieser Wechselwirkung gewinnt (60, 122, 162)¹.

A. Direkte Methoden.

a) Der „nichtlösende“ Raum.

Als erste Methode sei die Bestimmung des „nichtlösenden Raumes“ angeführt; sie beruht darauf, daß das durch das suspendierte Teilchen gebundene Dispersionsmittel auf dritte Substanzen nicht mehr lösend wirken kann. Man fügt eine Testsubstanz zu der zu untersuchenden Lösung und bestimmt entweder die Änderung der Löslichkeit oder die Konzentrationsvermehrung gegen die aus Volumen und Zusatz berechnete Konzentration im Filtrat, Dialysat bzw. in der Suspension analytisch oder kryoskopisch. Die Methode wurde besonders für Proteine in wässriger Lösung ausgearbeitet (153, 202,) und viel verwendet (14, 92, 237).

b) Farbumschlag von Co-Salzen.

Für wässrige Lösungen ist eine sehr hübsche, kürzlich wieder von E. HATSCHEK beschriebene Erscheinung verwendbar. Kobaltsalze ändern bekanntlich die hellrote Farbe ihrer Lösungen in blau, sobald sie entwässert werden. Konzentriert man nun eine Gelatine, welche Co-Salz enthält, so schlägt noch vor dem völligen Wasserentzug die Farbe von rosa in blau um. Bestimmt man in diesem Augenblick den Wassergehalt der Gelatine, so ergibt sich eine Menge von etwa 0,5 g pro 1 g Gelatine als gebundenes Wasser in guter Übereinstimmung mit anderen Methoden. Der Vorgang ist beliebig oft wiederholbar und reversibel, d. h. man kann auch von der trockenen Gelatine ausgehen (74)².

¹ Im folgenden wird die Einheitlichkeit wegen nur die Solvatation der sog. lyophilen Sole behandelt, welche nur zum geringeren Teil oder gar nicht von der Ionisation abhängt. Über diese Fragen siehe z. B. PAULI-VALKO: Elektrochemie der Kolloide. Berlin: Julius Springer 1929.

² Dieser Versuch scheint auch für eine der ältesten Fragen der Kolloidchemie, nämlich für die Ursache des Farbumschlages des kolloiden Goldes, von Bedeutung zu sein. R. ZIGMONDY hat die Vermutung ausgesprochen, daß dieser Farbumschlag seine Ursache in einer Änderung des Dispersitätsgrades habe und die Tatsache, daß auch in Gelatine eingebettete Goldteilchen beim Trocknen ihre Farbe ändern, dafür angeführt. In Analogie zur Entwässerung der Kobaltsalze scheint es uns plausibler, auch beim kolloiden Gold für den Farbumschlag den Entzug komplex gebundenen Wassers aus den ionogenen Verbindungen an der Teilchenoberfläche anzusehen. Solche Farbänderungen mit Umbau des ionogenen Komplexes sind ja gerade am kolloiden Gold studiert worden (32).

c) Ausfrieren.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch das Ausfrieren dünner Scheibchen von Gallerten bei verschiedenen Temperaturen. Nach erfolgtem Gefrieren entfernt man das Eis und bestimmt den Trockengehalt der zurückbleibenden Gallerte. T. MORAN (149, 150) hat aus den Gefrierpunkten die Aktivität des Wassers in Gelatine berechnet und erhielt durch Extrapolation auf Aktivität gleich Eins die Hydratmenge in großer Verdünnung.

Die Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die an Proteinen mit diesen Methoden erhaltenen Resultate (61).

Tabelle 1. Die mit direkten Methoden an Eiweiß gefundenen Hydratationen.

Methode	Substanz	$\frac{\text{g gebundenes Lösungsmittel}}{\text{pro g Substanz}}$	Untersucher
N.L.R. ¹	Ovalbumin krist.	0,22	SÖRENSEN
„	„ denat.	0,17	„
„	„ gelöst	0,35	„
„	„ „	0,33	WEBER und VERSMOLD
„	Globulin	0,60	WEBER und NACHMANSOHN
„	Kohlenoxydhämogl.	0,35	M. SÖRENSEN
„	Gelatine 0,93 %	2,00	D. NEWTON und MARTIN
„	„ 5,40 %	1,00	„ „
Ausfrieren	„ 65 %	0,50	T. MORAN
Aktivität	„ verdünnt	4,8	„
Dampfdruck	Ovalbumin krist.	0,23	G. S. ADAIR
„	Hämoglobin krist.	0,21	„
„	Gelatine verdünnt	4,6	J. R. KATZ
Farbumschl.	„ konzentr.	0,5	HATSCHEK

Man sieht, daß die gebundene Wassermenge stark konzentrationsabhängig ist.

Als Kritik, die übrigens meist von den Autoren selbst ausgesprochen wird, ist zu diesen Methoden zu sagen, daß die zugefügten Testsubstanzen immer mehr oder minder von den Kolloidpartikeln adsorbiert werden, daß Unterkühlungen eintreten können (104), und daß die gebundene Wassermenge stark von der Aktivität (molekulardispersen Zugaben, Temperatur und Verunreinigungen) abhängt.

d) Dampfdruckmessungen.

Die Versuche von T. MORAN leiten zur Methode der Dampfdruckbestimmungen über Gallerten oder Lösungen über. Dampfdruckänderungen über Gallerten oder beim Quellen sowie die dabei stattfindenden Änderungen der freien Energie, die Quellungsmaxima usw.

¹ Nichtlösender Raum.

sind in diesen Ergebnissen bereits von J. R. KATZ (102) dargestellt worden¹. Der vorliegende Abschnitt soll die dort gemachten Ausführungen nach der Seite der Lösungen — Quellmittel in größerem Überschuß — ergänzen. In diesem Falle hat man mit dem Auftreten von freiem, nicht mehr zu Solvathüllen verbrauchtem Lösungsmittel zu rechnen, das man allerdings auch oft beobachtet, wenn der Kohäsionsverband noch nicht völlig gelöst ist².

Zunächst sei erinnert, daß J. R. KATZ (101) durch Einstellen des Quellungsgleichgewichtes in Exsikkatoren eine stetige Adsorptionsisotherme mit dem Endpunkt von 4,6 g Wasser pro 1 g Gelatine in ausgezeichneter Übereinstimmung mit MÖRAN (Gefriermethode) erhielt und daß auf dem gleichen Weg G. S. ADAIR und M. E. ROBINSON an getrocknetem Eialbumin den SÖRENSENSCHEN Wert von 0,23 g pro 1 g und für Hämoglobin 0,21 g (4) fanden³.

Für Zelluloseazetate ergeben sich nach HOFMANN (94) sowie nach SAKURADA und SUZUKI (194) für die maximale Quellung die in der Tabelle 2 enthaltenen Werte.

Tabelle 2.

Lösungsmittel	Gebundene Menge pro g Substanz	Lösungsmittel	Gebundene Menge pro g Substanz
Dichloräthylen	6,15	Toluol	0,27
Trichloräthylen	2,93	Nitrobenzol	1,43
Azetylchlorid	2,15	Tetrachloräthylen	0,81
Tetrachlorkohlenstoff	0,14	Benzol	0,47

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Abhängigkeit der Quellung vom Lösungsmittel, ebenso wie die der Löslichkeit, überhaupt einen wichtigen Weg zur Erkenntnis der Solvation bildet. Wir werden darauf noch bei der Diskussion der Resultate zurückkommen.

Die Methode der Dampfdruckmessung an Lösungen ist in neuerer Zeit von MEYER und LÜHDEMANN (147), P. STAMBERGER (205) und anderen (52) verfeinert worden. STAMBERGER hat festgestellt, daß Schwefelkohlenstoff und Chloroform in 10—20%igen Kautschuklösungen ihren Dampfdruck unverändert beibehalten, welcher erst bei noch höheren Konzentrationen rasch abfällt. Er nimmt daher an, daß bis zu dieser

¹ Siehe auch (29, 65) sowie besonders die Referate der Kolloidtagung 1928 über Gallerten und Gele (162).

² Diese offenbar in größeren Kapillarräumen rein geometrisch eingeschlossenen Lösungsmittelanteile hätte man nach OSTWALD als immobilisiert zu bezeichnen. Siehe auch Kapillarkondensation (240, 241).

³ Vom Ionisationszustand scheint nach dem jetzigen Stand die Solvation der Eiweißkörper wenig abzuhängen. Eingehenderes siehe PAULI-VALKO: Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden: Theodor Steinkopff 1933.

Konzentration alles freie Lösungsmittel zu Solvathüllen verbraucht ist, und sucht seine Annahme durch Messung des Quellungsdruckes und des osmotischen Druckes zu bestätigen (206, 208). Dieser Solvatationswert von etwa 10 g Lösungsmittel pro 1 g Kautschuk stimmt recht gut mit den Ergebnissen von FLUSIN (40) überein, der die Aufnahme von Lösungsmittel aus dem Dampfraum bestimmte.

Sehr weit ist die Methode der isothermen Destillation durch eine poröse Platte von M. ULMANN (230) entwickelt worden. Wenn sie auch bisher allein zur Berechnung osmotischer Drucke verdünnter Lösungen verwendet wurde, so eröffnet sie doch sehr interessante Möglichkeiten zur Klarstellung des Solvatationsproblems. Es wird durch eine Siebplatte eine ständige Dampfdruckdifferenz zwischen den beiden Phasen: Flüssigkeit plus gelöster Substanz und gesättigter Dampf über der reinen Flüssigkeit aufrecht erhalten, wobei volle Freiheit der Kommunikation gewahrt bleibt. Abb. 1 zeigt das Schema des Apparates.

In *A* befindet sich reines Lösungsmittel, welches durch das Quecksilbergefaß *Q* unter Zug gehalten wird, durch die Wirkung der Kapillarkräfte aber dabei von der benetzten Siebplatte *C* nicht abreißt. Der Dampfraum *D* vermittelt die Verbindung zur Lösung *B*. Die Messung besteht entweder in der Einstellung eines so großen Zuges auf das reine Lösungsmittel, daß kein Dampf mehr von *A* nach *B* destilliert und Gleichheit der Aktivitäten in beiden flüssigen Phasen herrscht; besser aber noch wird bei einem bestimmten Zug die Destillationsgeschwindigkeit an der Bewegung des Quecksilbermeniskus abgelesen. Die Beziehung zum osmotischen Druck ergibt sich durch eine einfache Gleichgewichtsbetrachtung.

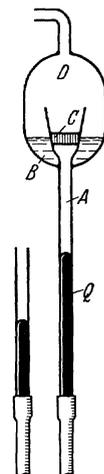


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung mit poröser Platte nach M. ULMANN.

e) Dielektrizitätskonstante.

Zuletzt möchten wir noch die Dispersion der *Dielektrizitätskonstanten* als Hilfsmittel zur direkten Solvathüllenbestimmung anführen. Wenn nämlich Lösungsmittelmoleküle im molekularen Feld des gelösten Partikels so fixiert sind, daß sie von jenem bei seinen Bewegungen in einem äußeren Feld mitgenommen werden, dann muß sich dies bei Wellen von ≈ 10 m durch eine Verminderung der D.E.K. bei solchen über 100 m durch eine Vergrößerung der Relaxationszeiten bemerkbar machen (10, 87). Die Voraussetzung, daß das aus den verschiedenen polaren Gruppen des hochmolekularen Teilchens resultierende Moment von dem des Lösungsmittels genügend abweicht, ist meist erfüllt. Man erkennt dies daran, daß sich das große Teilchen für eine bestimmte Wellenlänge in einem anderen Dispersionsbereich befindet als die kleinen Molekeln des Lösungsmittels. So wurden z. B. für Eiweißkörper Momente von der

Größe 40×10^{-18} gefunden und dementsprechend außerordentlich große Relaxationszeiten.

Zur Zeit ist zwar die Umrechnung der gemessenen Verminderung der D.E.K. auf den Durchmesser der Solvathülle von gewissen Vereinfachungen noch nicht frei (10, 87), die die Genauigkeit der Werte beeinträchtigen, es stimmt aber in allen Fällen die Größenordnung mit den Ergebnissen der anderen Methoden überein. WO. OSTWALD, HALLER und ORTLOFF (70, 168) sowie SAKURADA und LEE (193) haben so die Solvation von Zelluloseazetat bestimmt und fanden je nach der Natur des Lösungsmittels bis zu 0,44 g pro Gramm Substanz

HALLER hat Kaseingele (68) untersucht und bei 21% Wassergehalt der Gallerten einen charakteristischen Punkt in der Polarisationsfunktion des H_2O -Gehaltes festgestellt. Weitere Messungen stammen von N. MARINESCO (131, 132), welcher bei der Annahme einer D.E.K. von 2,0 (d. h. von Eis) etwas von den bisherigen abweichende Resultate erhält.

In einer ausgezeichneten und eingehenden Studie hat J. ERRERA (37) die dielektrischen Eigenschaften der Eiweißlösungen in einem Wellenbereich von 2 bis 30000 m untersucht und aufgeklärt. Leider findet sich keine explizite Berechnung des Solvatationsvolumens, doch ergeben sich aus seinen Daten Werte derselben Größenordnung wie in Tabelle 1 angeführt.

B. Indirekte Methoden.

Neben den soeben erwähnten Methoden — bei denen die Solvation in direkter Beziehung zur gemessenen Größe steht — gibt es nun noch eine Reihe von Abschätzungen der Solvation auf Grund verschiedener Effekte, die mit ihr in engerem oder weiterem Zusammenhang stehen.

a) Abweichungen vom VAN'T HOFFSchen Gesetz.

Wie die allgemeine thermodynamische Erfahrung lehrt, erfolgt, sobald in einer Lösung die Anziehungskräfte zwischen Solvat und Solvens größer sind als die zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den gelösten Molekülen jeweils untereinander, eine Herabsetzung der Partialdrucke der beiden reinen Komponenten und im Zusammenhang damit ein nicht ideales Verhalten des osmotischen Druckes mit steigender Konzentration. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, Abweichungen vom idealen Druckanstieg auf Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen (191). Diese Erklärung erscheint vor allem bei den Lösungen hochpolymerer Stoffe naheliegend, welche ein auffallend kurzes Gebiet der linearen Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration aufweisen, das von einem überaus steilen Anstieg gefolgt wird. Bei der Beurteilung dieser Erscheinung wurde leider meist übersehen, daß auch die von VAN'T HOFF verwendete Gleichung $P = RT n/V$ (n = Zahl der im Volumen V enthaltenen Mole gelösten Stoffes) in zwar vollkommenen, aber endlich verdünnten Lösungen

bereits nicht mehr gilt¹. Dasselbe ist auch zu den zahlreichen Versuchen zu sagen, die Abweichung von der Linearität durch Anwendung einer VAN DER WAALSSchen Korrektur b zu erfassen, welche, da sie sich aus der thermodynamischen Ableitung des VAN'T HOFFSchen Gesetzes ergibt, auch nur für unendliche Verdünnung richtig ist².

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur direkten Messung des osmotischen Druckes ist in neuerer Zeit sowohl die Kompensationsmethode von SÖRENSEN (203), STAMBERGER und BLOW (208), PAULI und FENT (172), die dynamische von VAN CAMPEN (23), BÜCHNER (17), OBOGI und BRODA (156) und die Gleichgewichtsmethode von G. S. ADAIR (1, 2, 3) und G. V. SCHULZ (196, 213) zu ausgezeichnete Leistungsfähigkeit ausgebaut worden.

Die Meßresultate sind sehr verschieden gedeutet worden. Während ADAIR (3) die Bedeutung von b offen läßt, STAMBERGER von einer Wirkungssphäre spricht und BURK und GREENBERG (21) die von ihnen eingeführte Größe h bedingt als gebundene Wassermenge bezeichnen, sehen wieder andere Autoren in der Berechnung von b eine brauchbare Bestimmung der Solvation (67, 144, 195). Vor allem hat G. V. SCHULZ (195) die schon von SACKUR (191) benützte BUDDESche Formel durch die Annahme eines funktionellen Zusammenhanges zwischen „spezifischem Ko-Volumen“³ und Konzentration weiter auszuführen gesucht. Das Solvatationsgleichgewicht ist nach ihm dann eingestellt, wenn der in Analogie zum Quellungsdruck definierte Solvatationsdruck gleich dem osmotischen Druck der Lösung ist. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen ist daher

$$P(1 - cS) = \frac{c}{M} RT; \quad P = P_S = k S^{-v} \quad (1)$$

(P_S = Solvatationsdruck, S = spezifisches Ko-Volumen, P = osmotischer Druck, k und v sind Konstanten.) Die auf diese Weise bestimmten Solvatwerte sind sehr hoch, erklären aber in einigen Fällen die Versuchsergebnisse gut (196).

Wo. OSTWALD (167), H. KROEPÉLIN (113) und andere nehmen gegen diese Analogie zur Gastheorie Stellung. OSTWALD sieht in einem, dem osmotischen Druck zu addierenden Solvatationsdruck die Ursache der Abweichungen. Die beiden Drucke, welche sich jeweils überlagern sollen, lassen sich rechnerisch durch die „allgemeine Solvatationsgleichung“ voneinander trennen, die den ersten beiden Gliedern der VAN LAARSchen Gleichung (124) nachgebildet ist. Die Anwendung führt in einer großen Zahl von Fällen⁴ zu einer recht bemerkenswerten Übereinstimmung mit dem Experiment.

¹ Vergleiche E. HÜCHEL: Z. Elektrochem. 42, 753 (1936).

² Einen Korrekturversuch für konzentrierte Lösungen s. (215).

³ Das ist das von 1 g gelöster Substanz beanspruchte Volumen.

⁴ Messungen von CASPARI, DUCLAUX und ADAIR.

Zu interessanten Verhältnissen gelangt WO. PAULI (172) in einer Arbeit mit P. FENT über den osmotischen Druck des Seralbumins. Es gelingt nämlich, die bei Gegenwart von 0,125 n KCl gefundene Abweichung vom VAN'T HOFFSchen Gesetz durch die Annahme einer konstanten Solvation von 1,2 g Wasser pro 1 g Eiweiß zu erklären. Da er in reinem Seralbumin keine Anomalie findet, meint er, diese Solvation durch Einschleppung von Wasser in die Kapillarräume des Moleküls durch Ionen erklären zu dürfen und prägt dafür den Ausdruck *Parasolvatation*.

Insgesamt ist die Möglichkeit, aus den ersten Abweichungen vom VAN'T HOFFSchen Gesetz etwas Quantitatives über die Solvation zu formulieren, schon deshalb nicht gegeben, weil die Meßfehler in der Verdünnung des VAN'T HOFFSchen Bereiches eine Berechnung verbieten, die Verwendung der für ein größeres Konzentrationsgebiet gültigen Formel $P = -RT/v \cdot \ln N$ ($N =$ Molenbruch des Lösungsmittels, $v =$ Molvolumen des reinen Lösungsmittels) aber die Kenntnis des Molekulargewichtes voraussetzt. Es ist daher nicht überraschend, daß die von den verschiedenen Autoren aus der Abweichung vom VAN'T HOFFSchen Gesetz erhaltenen Solvationswerte, welche die Tabelle 3 wiedergibt, untereinander innerhalb einer Größenordnung übereinstimmen, die früher (vgl. Tabelle 1 und 2) mit den direkten Methoden bestimmten Werte jedoch um eine Größenordnung übertreffen.

Tabelle 3. Übersicht der mittels „indirekter“ Methoden gewonnenen Solvation.

Methode	Substanz	Solvatmenge in g pro g Substanz	Untersucher
Volums- korrektur	Gelatine 8 %	4,94	KUNITZ
„	„ 1 %	7,0	„
„	„ verd.	4,68	BURK und GREENBERG
„	Hämoglobin verd.	1,64	„ „ „
„	Seralbumin in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3,92	„ „ „
„	„ in Harnst.	6,3	„ „ „
„	„ in KCl	1,2	PAULI und FENT
„	Gelatine 1—2 %	10—17	LIEPATOFF u. PUTILOWA
„	Kautschuk	20—40	FIKENTSCHER
Solvations- druck	Gelatine verd.	20,0	SCHULZ
„	„ 13 %	5,0	„
„	Nitrozellulose	20—150	„
„	Polyäthylenoxyd	30—175	„
„	Polystyrol	20—80	„

b) Diffusion.

Es erscheint notwendig, in diesem Zusammenhang auch die bisher vorliegenden Diffusionsmessungen solvatisierter Sole zu diskutieren, da

sie Abweichungen von dem normalen, theoretisch zu erwartenden Verhalten zeigen, aus denen ebenfalls Schlüsse auf die Wechselwirkung zwischen Solvat und Solvens gezogen worden sind. Prinzipiell ergibt sich die Möglichkeit dadurch, daß in den Diffusionskoeffizienten der Radius des kinetisch selbständigen Teilchens eingeht. Die bisherigen — in großer Zahl vorliegenden — Messungen über die Diffusionsgeschwindigkeit solvatisierter Sole, die besonders von OEHOLM (159), HERZOG und Mitarbeiter (78, 79), KRÜGER und GRUNSKY (115, 116), COHEN und BRUINS (24), J. H. NORTHROP und M. L. ANSON (155), J. W. MCBAIN und T. H. LIU (140), H. R. BRUINS (15, 16), R. FÜRTH (53), E. VALKO (234) u. a. unter Anwendung aller Vorsicht auch mit Verwendung der Ultrazentrifuge (227) angestellt wurden, haben im wesentlichen zwei scheinbar prinzipielle Anomalien ergeben.

1. Es zeigt sich, daß eine Auswertung der experimentellen Ergebnisse auf Grund der gewöhnlichen Diffusionsgleichung überhaupt nicht ohne weiteres möglich ist. Versucht man sie dennoch, so ergibt sich eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Besonders auffällig ist, daß sich die Grenzfläche nicht wie bei der normalen freien Diffusion rasch verbreitert und in ein immer flacher werdendes Konzentrationsgefälle übergeht. Sie scheint sich vielmehr häufig ohne erhebliche Verbreiterung gegen das reine Lösungsmittel zu verschieben, was darauf hindeutet, daß die konzentriertere Lösung durch das reine Lösungsmittel eine Art Quellung erfährt (78, 79, 166), im Laufe welcher der in der konzentrierten Lösung vorliegende gelartige Zusammenhang der gelösten Teilchen nur sehr allmählich verschwindet. Der an sich sehr langsame Vorgang der freien Diffusion der großen Moleküle scheint überlagert von der viel rascheren Quellung der konzentrierten Lösung.

2. Daneben wird in sehr großen Entfernungen von der Trennungsfläche zuviel diffundierende Substanz gefunden, ein Effekt, der besonders von KRÜGER und GRUNSKY (115, 116) beobachtet und zu erklären versucht wurde. Danach würden gelöste Moleküle, die in reines Lösungsmittel einwandern, Solvate von größerem Radius bilden, wodurch nunmehr die Rückdiffusion verlangsamt wird, die gesteigerte Solvatisierung bei größerer Verdünnung würde also die Wirkung eines Ventils haben.

Diese beiden Umstände zeigen, daß man bei der Auswertung der Diffusionsmessungen mit recht komplizierten Verhältnissen zu kämpfen hat, weil offenbar hier neben störenden Effekten (49) auch die Teilchengestalt (54, 180, 181) besonders stark zur Auswirkung kommen kann. Daher ist der Beitrag, den diese Methode zur quantitativen Kenntnis der Solvation liefert, nur als eine Ergänzung zu den anderen Methoden zu betrachten. Man mißt — wie ja zu erwarten — auch mit dieser kinetischen Methode sowohl die wahre Solvation als auch die Immobilisierung.

c) Viskosität.

Viel Material zur Solvatationsfrage wurde durch Viskositätsmessungen erbracht¹.

Das Ergebnis der EINSTEINSchen Ableitung (30, 31) für die Viskositäts-erhöhung einer in ebener laminarer Strömung befindlichen Flüssigkeit durch gelöste oder suspendierte Partikel ist die Tatsache, daß sich rein hydrodynamisch für verdünnte Systeme Proportionalität zwischen Viskositäts-erhöhung und Konzentration ergibt:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{v}{V} \right) \quad (2)$$

Die Viskositäts-erhöhung kommt dadurch zustande, daß die Flüssigkeitsströmung in ihren Dilatationsanteilen durch die Anwesenheit der Partikel gestört wird.

Bei Erfüllung der Beziehung (2) ergibt sich auf diesem Weg eine exakte Bestimmungsmöglichkeit für das Gesamtvolumen v der suspendierten Phase und bei Kenntnis des Trockenvolums φ auch die Menge des gebundenen Lösungsmittels

$$s = v - \varphi.$$

Als „gebundenes“ Lösungsmittel s muß hier jenes Flüssigkeitsvolumen bezeichnet werden, das — vom gelösten Teilchen in seiner freien Beweglichkeit behindert — nicht imstande ist, die Dilatationsanteile der Strömung mitzumachen.

Wegen ihrer fundamentalen Bedeutung wurde die EINSTEINSche Beziehung schon früh geprüft. Besonders BANCELIN (5) und S. ODEN (158) haben in verschiedenen Systemen die Viskosität in Abhängigkeit der Konzentration bestimmt und im wesentlichen die Gültigkeit der Beziehung (2) bestätigt. Allerdings waren diese Messungen in verschiedenen Richtungen einer Ergänzung bedürftig; sie wurden daher in neuester Zeit von EIRICH, BUNZL und MARGARETHA (34) unter exakteren Bedingungen wiederholt. Diese Autoren haben ihre Versuche an Suspensionen von Glaskugeln in Lösungen von gleichem spezifischen Gewicht durchgeführt und in allen Punkten Gültigkeit der EINSTEINSchen Beziehung als Grenzesetz gefunden.

Die Bedeutung dieser Messungen für unsere Fragen geht aber über diese Bestätigung insofern hinaus, als zum erstenmal die Grenzkonzentration für das verdünnte Gebiet experimentell festgestellt wurde, sie liegt etwa bei zwei Volumprozenten. Durch eine Fortführung der EINSTEINSchen Rechnung haben auch GUTH und SIMHA (64) gefunden, daß sich oberhalb von 1,5 Volumprozenten rein hydrodynamisch ein Konzentrationseinfluß, d. h. eine Überlagerung der einzelnen gestörten Gebiete, bemerkbar machen sollte. Die durch ein anwesendes Teilchen hervorgerufene Strömungsstörung kann nach ihren Rechnungen ein

¹ Übersicht und Literatur siehe im Artikel von E. GUTH und H. MARK: Erg. exakt. Naturwiss. 12, 115 (1932). Über Einfluß der Strömungsform (201).

Flüssigkeitsgebiet etwa vom 50fachen Volumen des starren Teilchens merklich ergreifen. Es soll aber nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese Störung keinerlei Bindung oder sonstige Veränderungen der Eigenschaften des Lösungsmittels bedeutet, sondern lediglich den Umstand beschreibt, daß in diesem Volumen bei einer bestimmten Fließgeschwindigkeit mehr Energie dissipiert, d. h. in Wärme verwandelt wird, als es bei Abwesenheit des Teilchens und Konstanthaltung aller übrigen Umstände der Fall wäre.

Die Strömung einer Flüssigkeit wird aber noch viel ausgiebiger verändert, wenn statt Kugeln längliche Ellipsoide zugegen sind, da diese auch den Rotationsanteil der Bewegung nicht mitmachen können (63, 64, 98). Bei gleichem Volumen der dispersen Phase wird die Viskosität einer Stäbchensuspension größer und der lineare Bereich der Viskositätskonzentrationsfunktion kürzer. Verallgemeinert man daher die EINSTEINSchen Beziehung, so treten an Stelle des für Kugeln gültigen Faktors 2,5 für Ellipsoide andere, vom Achsenverhältnis und auch von der Strömungsform abhängige Faktoren. Die theoretische Behandlung dieser Vorgänge ist sehr verwickelt und liefert zur Zeit außer für totale BROWNSche Bewegung [η prop. l^2/d^2 ; E. GUTH (63, 64), KRATKY (110)], vermutlich wegen Vernachlässigung der Trägheitskräfte noch kein eindeutiges Ergebnis. Dagegen haben EIRICH, MARGARETHA und BUNZL (34, 35) experimentell den Einfluß des Achsenverhältnisses und der Strömungsform an starren, makroskopischen Stäbchen untersucht und dabei Verhältnisse realisieren können, wie sie sehr ähnlich in den Lösungen hochpolymerer Körper zu herrschen scheinen, welche von H. STAUDINGER u. a. (38, 108, 209) überaus eingehend untersucht wurden. STAUDINGER findet, indem er Eigenvolumen und „beanspruchtes“ Volumen der Teilchen geometrisch unterscheidet, die Viskositäten in einer für jeden Körper charakteristischen Weise proportional dem Molekulargewicht. Da seine Moleküle zwar auch sehr langgestreckte Gebilde, aber jedenfalls in BROWNScher Bewegung begriffen sind, ist die Ähnlichkeit seiner Beziehung zu der nachstehend an makroskopischen Modellen gefundenen am besten verständlich, wenn man, unter Berücksichtigung der inneren Beweglichkeit, die viskositätserhöhende Wirkung der Fadenmoleküle durch einen starren Ersatzkörper zum Ausdruck bringt, dem man nach GUTH und MARK (62) eine mittlere Länge von \sqrt{L} zuteilt.

Nach (35) steigt die Viskosität in COUETTEScher Strömung, bei Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt bis zu einem Achsenverhältnis von 5:1 etwa auf das Doppelte an, erhöht sich dann langsam weiter und wird über 30:1 praktisch proportional dem Verhältnis von Länge zu Stäbchendurchmesser. Der Proportionalitätsfaktor ist von der Größenordnung Eins. Hierbei ist zu betonen, daß die Versuchskörper so groß waren, daß eine BROWNSche Bewegung nicht in Frage kommt; es werden daher gegenwärtig die Versuche und die Rechnungen auch mit Berücksichtigung der BROWNSchen Bewegung angestellt.

Die aus dem Betrag und der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität gezogenen Schlüsse über das Volumen der solvatisierten Teilchen wird man, da also ähnlich wie in die VAN DER WAALSSche Konstante b auch in den Volumsfaktor v noch die Teilchengestalt sowie die übrigen Eigenschaften (z. B. die Beweglichkeit) des Teilchens eingehen, vorsichtig bewerten müssen¹. Die Tabelle 4 orientiert über einige Zahlen, die aus den Viskositätsmessungen gewonnen wurden; man sieht, daß bei Einhaltung entsprechender Versuchsbedingungen in der Tat die hydrodynamischen Vorhersagen weitgehend zutreffen. Dort, wo Abweichungen

Tabelle 4.

Substanz	Konzentration g	η rel.	ccm Lösungs- mittel pro ccm Substanz	Untersucher	Teilchen- größe $m\mu$ ~	Form
Gummigutte .	0,33	1,009	0,28	BANCELIN	300	Kugel
„	0,66	1,017	0,24	„	300	„
„	1,05	1,028	0,27	„	300	„
„	2,11	1,057	0,29	„	300	„
Schwefel . .	5	1,088	0,40	S. ODEN	100	„
„ . .	5	1,103	0,60	„	10	„
Ovalbumin .	1,0	1,030	0,20	H. CHIK	1	„
Hämoglobin .	2,40	1,078	0,32	PAULI	2	Sphäroid
Seralbumin .	1,0	1,063	1,50	PAULI u. EIRICH	2	„
Rohrzucker .	1,0	1,025	0,60	EINSTEIN	0,5	„

vorhanden sind, liegen sie stets in der Richtung, daß die Teilchen ein größeres Volumen beanspruchen, als es ihnen nach Einwaage und Dichte zukommt, was im Hinblick auf die Kleinheit des zusätzlichen Volumens wohl auf Bindung des Lösungsmittels durch Kräfte zurückzuführen ist.

Nun hat man aber den ganzen eben geschilderten Gedankengang auch zur Bestimmung der Solvatation auf Fälle übertragen, bei denen die Voraussetzungen durchaus nicht übersichtlich waren. Die Tabelle 5 enthält einige hierher gehörige Versuche. Bei diesen ist die von den Teilchen scheinbar gebundene Flüssigkeitsmenge erheblich größer und beträgt das 10—500fache des Teilchenvolumens. Dieser Sachverhalt hat einige Forscher (73, 122, 137, 162) zur Einführung des Begriffes der Immobilisierung geführt. Er entsprang dem Bedenken, die großen Flüssigkeitsmengen, die in Gallerten oder hochviskosen Lösungen ihrer Fließigenschaften beraubt erscheinen, bei Gültigkeit des EINSTEINschen Gesetzes dem Teilchenvolumen also hinzuzurechnen wären, als durch unmittelbare Einwirkung der gelösten Teilchen gebunden anzunehmen. Denn dies steht im Widerspruch zu den geringen Reichweiten der molekularen Attraktionskräfte und regte, wohl in Analogie zu der mechanisch

¹ Wegen Anwendbarkeit der VAN DER WAALSSchen Gleichung für die Volumskorrektur siehe E. GUTH (63).

Tabelle 5.

Substanz	Konzentration	η rel.	ccm Lösungsmittel pro g Substanz	Untersucher
Gelatine	0,3	1,107	14	PAULI
Azetylzellulose	—	—	8—40	LIEPATOFF
Nitrozellulose	0,05	—	50—236	KRÄMER und SEARS
Kautschuk	0,05	1,23	168	FIKENTSCHEK und MARK
Nitrozellulose	0,05	1,30	214	„ „ „
Zellit	—	—	30—55	SAKURADA
Polystyrole	—	—	200—400	„

bemerkbaren Eigenschaftsänderung, die Vorstellung einer rein räumlichen oder mechanischen Behinderung an. In diesem Zusammenhang scheinen uns die folgenden Versuchsergebnisse bemerkenswert, da bei ihnen am gleichen Präparat die Solvatation auf einem anderen, unabhängigen Wege bestimmt wurde und die Gegenüberstellung für die Immobilisierung charakteristisch ist.

KRÄMER und SEARS (107) haben an drei verschiedenen Nitrozellulosen die Adsorptionsisothermen von Azeton aus Azeton-Wassergemischen und Zellosolve¹ aus Zellosolve-Benzolgemischen durch die Änderung des Brechungsindex bestimmt. Während in den drei Fällen die Adsorptionsisothermen übereinstimmen, sind die Viskositäten voneinander deutlich verschieden. Daraus folgt, daß durch den Verlauf der Azetonaufnahme und durch die Viskosität nicht dieselben gebundenen Flüssigkeitsmengen bestimmt werden.

LIEPATOFF und PREOBRAGENSKAJA (127) finden an Azetylzellulosen aus Lösungswärmen je nach dem Lösungsmittel 0,66 g pro Gramm Trockensubstanz gebunden, während sich aus der Viskosität je nach der Fraktion 8—40 g ergibt. Zu ganz ähnlichen Resultaten kommt MCBAIN (137) an Nitrozellulose, und weitere zahlreiche Beispiele werden von Wo. OSTWALD u. a. angeführt.

Eine vertiefte Einsicht in diese Phänomene erhielt man durch Verfolgen des Koagulationsvorganges *lyophiler* Kolloidelektrolyte mit Hilfe der Viskositätsänderung. Eine typische, unter besonders sauberen Bedingungen erhaltene Kurve zeigt die Abb. 2; sie gibt den Verlauf der Viskosität eines Cerhydroxydsols bei Koagulation durch β -Strahlen

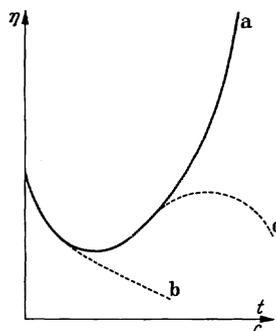


Abb. 2. a Viskositätserhöhung eines Cerhydroxydsols mit der Zeit bei Bestrahlung mit β -Strahlen; gleichzeitig Ausfällungskurve eines Körpers bei Zugabe eines Fällungsmittels (Gemisch), in welchem er gut, aber begrenzt quillt. b Ausfällungskurve eines Körpers ohne Affinität zum Fällungsmittel. c Ausfällungskurve eines Körpers mit geringer Affinität zum Fällungsmittel.

¹ Äthylenglykolmonoäthyläther.

wieder. Ihr Verlauf wird von PAULI und FERNAU (171) so interpretiert, daß das anfängliche Absinken der Viskosität durch eine Verminderung der wahren Solvation mit fortschreitender Entladung des elektropositiven Sols entsteht, während der Anstieg einer Sekundärteilchenbildung mit gleichzeitigem mechanischen Einschluß von Lösungsmittel zu danken ist. Ähnliche Kurven werden bei allen Gelatinierungs- und Ausfällungsprozessen hochpolymerer Körper gefunden, wobei allerdings die verschiedenen Äste verschieden stark ausgeprägt sein können¹.

Dies gilt vor allem für Ausfällungen durch Zusatz einer nicht lösenden Flüssigkeit. Auch hier erklärt sich der absinkende Teil der Kurve nach KRUYT und DE JONG (119, 120, 121) sowie STAUDINGER und HEUER (212) durch Abbau der Solvathüllen, und zwar durch Konkurrenz der zugefügten Moleküle mit den gelösten um die Lösungsmittelmoleküle^{2,3}; der ansteigende Ast entspricht einer Aggregation. Ist die Substanz im Fällungsmittel gut quellbar, dann resultiert eine Gallerte, sonst sinkt die Viskosität nach Erreichen eines Maximums wieder ab [OSTWALDSche Dispersitätsregel (165)], da die erst gebildeten Gelklümpchen sich dann durch Kontraktion und Abpressen des Lösungsmittels als Flocken auszuscheiden beginnen. Das kapillare Festhalten von Lösungsmitteln in den Hohlräumen aggregierender Teilchen ist vor allem für Gallerten charakteristisch und bildet daher einen Grenzfall unseres Themas⁴. Gleichzeitig stellt es den makroskopischen Parallelfall zur Immobilisierung im Einzelteilchen dar.

Diese Ergebnisse werfen also einiges Licht auf die Frage der Abhängigkeit der Viskosität vom Lösungsmittel und auf den in der Praxis häufig gezogenen Schluß von der Viskosität auf die Löslichkeit (65, 137, 214).

Am Aggregationsast, d. h. bei Erhaltung eines Teils des Mizellarverbandes, wird der Einfluß des Lösungsmittels sehr groß, und zwar dasjenige „besser“ sein, in welchem die Viskosität geringer ist, am Solvatationsast dagegen wird der Einfluß des Lösungsmittels, vor allem in verdünnter Lösung geringer sein und in umgekehrter Richtung liegen (27, 70, 108, 109, 138, 198, 200). Auf welchem Ast man sich jeweils befindet, wird sich bei vorsichtigem Zusatz eines Fällungsmittels durch Auftreten oder Ausbleiben eines Minimums meist entscheiden lassen.

Die Erscheinung einer ausgedehnten Immobilisierung des Lösungsmittels ist aber nicht nur an die Ausbildung von Strukturen geknüpft,

¹ Hat der ausfallende Körper zum Fällungsmittel nur sehr geringe oder gar keine Affinität, dann sinkt die relative Viskosität natürlich ständig bis auf 1. Über die Koacervation als besonderen Fall siehe (18).

² Hierbei darf der Einfluß einer etwaigen Änderung der Teilchengestalt bei Abzug von Lösungsmittel nicht übersehen werden.

³ Verminderung der Solvathülle kann auch durch Erwärmen erfolgen (88).

⁴ Man kann Gallerten auch als Umkehrung, Lösung des Lösungsmittels im Festkörper, auffassen (39). Wegen elastischer Quellung und unelastischer, kapillarer Flüssigkeitsaufnahme siehe H. FREUNDLICH: Kapillarchemie, Bd. 2. 1932. Ferner (162, 240, 241).

sondern liegt auch in hochviskosen Solen vor, die niemals oder erst bei viel höheren Konzentrationen (tieferen Temperaturen) Gallerten bilden, wie z. B. Gummi arabicum in Wasser, Zellit in Azeton, synthetische Hochpolymere (211), 40grädige Gelatine (119, 199), Titandioxydsole (48) u. a. m. Man muß offenbar damit rechnen, daß in konzentrierten Lösungen Makromoleküle oder Micellen, ganz oder teilweise genügend nahe und lange einander gegenüberliegen können, um mit den von ihnen orientierten Solvathüllen ausgehenden Kräften die dazwischenliegenden freien Flüssigkeitsmoleküle zum Teil zu richten.

Der folgende Versuch von B. DERJAGUIN (26) mag diese Verhältnisse illustrieren, obwohl er sich in einer anderen Größenordnung vollzieht. DERJAGUIN maß mittels Torsionsfadens die Scherelastizität dünner Wasserschichten, die sich zwischen zwei geschliffenen, parallelen Glaswänden befanden, mit dem Resultat, daß eine mehrere 100 Moleküle dicke Schicht unter dem Einfluß der benachbarten Glaswände für diese empfindliche Methode meßbar orientiert worden war. Wir möchten einige Zahlen anführen:

Abstand in μ :	Schermodulus in c.g.s.
0,089	$1,9 \cdot 10^8$
0,093	$1,7 \cdot 10^8$
0,137	$0,04 \cdot 10^8$
0,150	nicht mehr meßbar

Hierher gehören auch die Versuche von HARDY (71), nach denen zwischen Metallplatten Schmiermittelfilme bis zu 6μ Dicke existieren, von E. A. HAUSER über die weitreichenden Kräfte im Bentonit (75) und von P. GAUBERT (55), daß Flüssigkeiten zwischen suspendierten Gasblasen optisch anisotrop, d. h. offenbar orientiert werden. Es sind also nicht die festen Wände, die so weitreichende Kräfte entwickeln, sondern es bedarf der Ausbildung einer orientierten Flüssigkeitsschichte, die, wie wir heute wissen, ebensogut durch Adsorption an einer Grenzfläche festflüssig wie flüssiggasförmig entstehen kann. Bildet ein orientierter Film eine ausgedehnte, in diesen Fällen sogar mikroskopische Basisfläche, dann kann durch weitere Orientierung an dieser und wieder weiter an der entstehenden zweiten Ebene, wie schon FIKENTSCHER und MARK (38) ausgeführt haben, eine große Tiefenwirkung erzielt werden. Wenn auch die Grenzfläche Flüssigkeit—hydrophiles Teilchen sehr viel kleiner ist, so genügt sie scheinbar in vielen Fällen wegen der hohen Ordnung (großen Adsorptionswärmen) doch, um denselben Effekt hervorzubringen. [Einen Erklärungsversuch zur Bildung weitreichender Adsorptionsschichten in Wasser machen DE BOER und DIPPEL (11).] Tatsächlich werden in einer Reihe von Fällen in adsorbierten Schichten Kristallstrukturen gefunden. KOLKMEIJER und FAVEJEE (106) haben röntgenographisch für das an der Stärke adsorbierte Wasser Eisstruktur nachgewiesen. Ferner wird dieser Effekt auch durch die regelmäßig

festgestellte Volumkontraktion beim Quellen wahrscheinlich gemacht (102, 152, 162, 217). Auch bei Stabilitätsänderungen wurden Volumsänderungen verfolgt und im Sinne von Solvatationsverschiebungen gedeutet (59, 88, 129). [Bei Eiweiß siehe H. H. WEBER (236).] Endlich gehören hierher auch die von TRILLAT (228) mit Hilfe der Elektronenbeugung an Grenzflächen nachgewiesenen, viele Moleküle dicken Adsorptionsschichten¹.

Diese *intermicellare* Immobilisierung bildet einen Übergang zwischen der *intramicellaren* und der *kapillaren*. Solange die Kräfte kleiner sind als die thermische Agitation, manifestieren sie sich thermodynamisch noch nicht², wohl aber durch eine hohe, öfters anomale Viskosität. Da die dispergierten Teilchen in diesem Falle kinetisch selbständig, d. h. statistisch untereinander vertauschbar bleiben, sind die durch die Scherkräfte hervorgerufenen zusätzlichen Störungen von derselben Größe wie die der eigenen thermischen Bewegung, ändern also den Ausgangszustand der Lösung wenig. Im Gegensatz dazu findet sich die kapillare Immobilisierung meist mit Fließbelastizität vergesellschaftet, da die Scherkräfte zur Trennung von Teilchen, die zu einem Aggregat vereinigt waren, einen mit kT vergleichbaren Betrag erreichen müssen, dann aber eine Änderung der Solstruktur hervorrufen.

3. Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials.

Wenn man das reichhaltige, allerdings durchaus nicht einheitliche Versuchsmaterial überblickt, das unsere gegenwärtige Tatsachenkenntnis über die Erscheinung der Solvatation beinhaltet, und sich bemüht, ein anschauliches Bild von den molekularen Vorgängen zu entwerfen, dann wird man etwa auf das Folgende geführt.

Es gibt *drei voneinander verschiedene*, aber ineinander übergehende Möglichkeiten für die hier betrachtete Wechselwirkung:

1. Gewisse Anteile des Lösungsmittels sind durch *Kräfte an bestimmten Stellen* des gelösten Teilchens gebunden, führen dort länger dauernde Schwingungen aus und stehen mit dem freien Lösungsmittel in einem Gleichgewicht, das man dem Dampfdruck- oder Adsorptionsgleichgewicht an die Seite stellen kann. Die Kräfte sind an bestimmten Stellen des gelösten Teilchens lokalisiert (Haftstellen) und liegen in der Größenordnung zwischen 1000 und 10000 cal pro Mol (102, 145) adsorbierter Substanz.

Sie können ihren Grund darin haben, daß das gelöste Teilchen permanente Dipole trägt, die entweder mit permanenten Dipolen des Lösungs-

¹ Auch eine Rückwirkung der orientierten adsorbierten Flüssigkeitsmolekeln auf das Innere des hochmolekularen Teilchens scheint möglich zu sein, wie z. B. die Mutorotation der Gelatine zeigt (siehe PAULI-VALKO Kolloidchemie der Eiweißkörper. Dresden 1933).

² Siehe auch die von KISTLER (105) und SAKURADA (193) gefundenen Konstanz der D.E.K. in thixotropen Solen und Gelen.

mittels in Wechselwirkung treten oder leicht polarisierbare Flüssigkeitsmoleküle nach erfolgter Induzierung eines Momentes anziehen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß sehr stark polare Lösungsmittelmoleküle polarisierbare Stellen des gelösten Teilchens aufsuchen und dort infolge der erhöhten Wechselwirkung haftenbleiben. Schließlich ist auch der LONDONSche Dispersionseffekt in Betracht zu ziehen, der eine Wechselwirkung auf Grund der virtuellen Resonatoren fordert und z. B. bei der Solvatation von Polystyrol in Zyklohexan die ausschlaggebende Rolle spielt.

Im allgemeinen führen solche Wechselwirkungen zur Ausbildung einer *monomolekularen* Adsorptionsschicht¹ (125), jedoch können sich, wie die auf S. 17 erwähnten Versuche lehren, unter Umständen auch *mehrschichtige* Adsorptionsfilme bilden, wenn das Lösungsmittel polaren Charakter hat. In diesen nimmt dann die Bindungsfestigkeit von der Oberfläche des Adsorbens bis zur Oberfläche der adsorbierten Schicht kontinuierlich ab, so daß man im allgemeinen mit einem variablen Adsorptionspotential oder (Solvatationspotential) von einem maximalen Wert anfangen bis zum Wert Null zu rechnen haben wird.

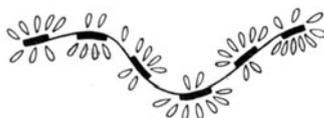


Abb. 3. Wahre Solvatation (monomolekular).

Will man sich diesen Anteil der Solvatation anschaulich machen, so kommt man etwa zu dem Schema der Abb. 3.

Versucht man quantitativ die Zahl der auf diese Weise an das gelöste Teilchen durch Kräfte gebundenen Lösungsmittelmoleküle zu erfassen, dann wird man hierfür am besten den Sättigungsbereich einer Adsorptionsisotherme heranziehen; denn die zu adsorbierenden Molekel befinden sich in großem Überschuß und die Temperatur ist im allgemeinen für eine Sättigung genügend niedrig.

Wenn sich im Kubikzentimeter der Lösung $\frac{n}{V}$ gelöste Teilchen befinden, dann wird die Zahl N_1 der durch sie gebundenen Lösungsmittelmoleküle gegeben sein durch einen Ausdruck von der Form

$$N_1 = Z \cdot \varphi \cdot e^{\frac{\lambda}{RT}} \cdot \frac{n}{V}. \quad (3)$$

Hierin bedeuten φ das Phasenvolumen, welches dem adsorbierten Flüssigkeitsmolekül zur Verfügung steht, Z die Zahl der Haftstellen an jedem einzelnen gelösten Teilchen und λ die Adsorptionsenergie in cal pro Mol. Es ist natürlich sowohl Z als auch φ ein Mittelwert, da, wie schon oben erwähnt, verschiedenartige Haftstellen anzunehmen sind und außerdem die gelösten Teilchen nicht alle genau gleich viele Haftstellen besitzen.

¹ Manche Autoren sprechen auch von einer richtigen stöchiometrischen Verbindung oder Komplexbildung (83, 129, 136, 137).

2. Der Diffusionsdrang der Flüssigkeitsmoleküle bewirkt, daß sie im Laufe der Zeit in alle Hohlräume des gelösten Teilchens eindringen, auch wenn sie dort nicht durch besondere Kräfte festgehalten werden. Aus rein mechanischen Gründen werden sich die eingedrungenen Molekeln längere Zeit in diesen Hohlräumen aufhalten und sie erst nach sehr zahlreichen freien Einzelweglängen wieder verlassen. Während dieser Zeit machen sie alle selbständigen kinetischen Bewegungen des gelösten Teilchens mit und werden daher von gewissen — kinetischen — Methoden als zum Teilchen gehörig empfunden. Bei anderen Methoden wieder — z. B. bei der Bestimmung des nichtlösenden Raumes — stehen wegen der freien Diffusion des zu lösenden Stoffes auch diese Anteile mehr oder weniger als Lösungsmittel zur Verfügung und werden nur zum Teil oder gar nicht als „behindert“ erkannt.

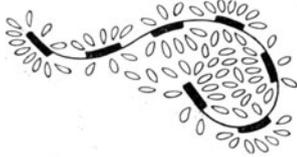


Abb. 4. Intramicellar behinderte Flüssigkeit.

Schematisch könnte man diese Anteile etwa auf die in der Abb. 4 dargestellte Weise wiedergeben.

Formelmäßig läßt sich dieser Anteil nur unvollkommen erfassen. Denn es ist klar, daß er im höchsten Grad von der Höhligkeit oder schwammartigen Struktur der gelösten Teilchen abhängt. Auf alle Fälle aber ist die Zahl N_2 der auf diesem Weg gebundenen Lösungsmittelmoleküle ebenfalls proportional der Konzentration $\frac{n}{V}$ der gelösten Teilchen. Man wird also ansetzen können

$$N_2 = \alpha \frac{n}{V}, \quad (4)$$

wobei α eine Funktion der Größe und Gestalt der gelösten Teilchen ist. Kleine oder kompakte Teilchen werden ein kleines, große und vielfältig zerschlissene hingegen ein großes α besitzen. Größenordnungsmäßig wird α zwischen Null und einer Größe liegen, welche die Zahl der Atome, aus denen das gelöste Teilchen besteht, darstellt. α ist wenig temperaturabhängig.

3. Die beiden bisher besprochenen Fälle treten auch bei unendlicher Verdünnung in Erscheinung, also dann, wenn man immer nur die Wechselwirkung eines einzigen isolierten Teilchens mit dem Lösungsmittel betrachtet. Nun muß man aber auch berücksichtigen, daß selbst in ganz verdünnten Lösungen bei Anwesenheit blättchen- oder kettenförmiger Gebilde zumindestens Teile dieser Gebilde einander in räumliche Nähe kommen. Daher wird es vorkommen, daß sich in der Lösung in einem gewissen Ausmaß in geringen Abständen Flächen gegenüberliegen, zwischen welchen, wie die früher erwähnten Versuche lehren, das Lösungsmittel orientiert und daher in seiner natürlichen Struktur verändert werden kann. Diese zwischen den einzelnen Teilchen erfolgende Immobilisierung wird um so ausgiebiger sein, je polarer die

Flüssigkeitsmoleküle sind und je mehr orientierend wirkende Gruppen die suspendierten Teilchen tragen. Auch von der Temperatur hängt diese Art der Wechselwirkung sehr stark ab; sie wird mit steigender Temperatur aus zwei Gründen benachteiligt. Erstens wird die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Teilchen vergrößert, so daß die Verweilzeiten der für die Ausbildung einer solchen Schichtung günstigen Stellungen verkürzt werden, und zweitens wird durch die kinetische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle die Ausbildung einer orientierten Schicht behindert. Schematisch ist dieser Effekt in der Abb. 5 zum Ausdruck gebracht.

Formelmäßig wäre die Zahl der auf diese Weise pro Kubikzentimeter immobilisierten Flüssigkeitsmoleküle N_3 folgendermaßen einzusetzen

$$N_3 = \beta \left(\frac{n}{V} \right)^2, \quad (5)$$

wobei β in einen Anteil zerfällt, der einem Stoßzahlfaktor entspricht, also die wirksamen Querschnitte und die mittlere Geschwindigkeit der gelösten Teilchen enthält und in einen Zahlenfaktor, der angibt, wieviel Flüssigkeitsmoleküle durch zwei einander „günstig“ gegenüberstehende Teilchen fixiert werden können. Er läßt sich natürlich nur in sehr groben Umrissen erfassen, da er, wie schon erwähnt, von den polaren Eigenschaften der Flüssigkeit und der gelösten Teilchen, aber auch noch in hohem Maß von der Form und inneren Beweglichkeit der letzteren abhängt. Größenordnungsmäßig scheint aus dem vorliegenden Material hervorzugehen, daß unter Umständen auf diesem Weg eine Flüssigkeitsmenge „gebunden“ zu werden vermag, deren Volumen bis zum 20—50fachen und mehr des Trockenvolumens der Teilchen ausmachen kann.

Fassen wir die drei eben besprochenen Effekte zusammen, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Lösungsmittel kann an der Oberfläche der Teilchen durch *Kräfte* festgehalten werden, es kann durch *Diffusion* in die Hohlräume der Teilchen eindringen und dort deren kinetische Bewegungen mitmachen und es kann zwischen zwei Teilchen durch schichtweise Orientierung festgehalten werden.

Bezeichnen wir mit V das Gesamtvolumen der Lösung, mit N die Gesamtzahl der Flüssigkeitsmoleküle und mit v_0 das Volumen jedes einzelnen, ferner mit n die Gesamtzahl der gelösten Teilchen und mit v das Trockenvolumen jedes einzelnen, dann läßt V sich zusammensetzen durch

$$V = N \cdot v_0 + n \cdot v.$$

Während bei normalen, kristalloiden Lösungen die beiden Summanden dieser Gleichung sich auf voneinander räumlich getrennte Volumsbereiche

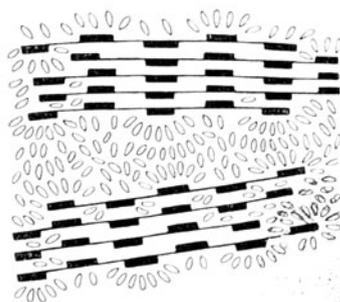


Abb. 5. Intermicellare immobilisierte Flüssigkeit.

beziehen, ist dies hier nicht mehr der Fall. Vielmehr sind von den N überhaupt vorhandenen Flüssigkeitsmolekülen eine gewisse Zahl N_g mit den Teilchen enger verbunden und daher praktisch zu jenen hinzuzuzählen.

Es bleiben daher nur mehr N_f

$$N_f = N - N_g = N - (N_1 + N_2 + N_3)$$

als wirklich *freie* Flüssigkeitsmoleküle zurück. Demgemäß ist das freie Volumen nicht $N \cdot v_0$, sondern $N_f \cdot v_0$. Es ergibt sich nach unseren Ausführungen zu

$$N_f \cdot v_0 = [N - (N_1 + N_2 + N_3)] v_0. \quad (6)$$

Für N_1 , N_2 und N_3 sind die oben bereits angeführten Ausdrücke einzusetzen. Aus ihnen ergibt sich die Temperaturabhängigkeit, Konzentrationsabhängigkeit sowie auch die absolute Größenordnung der einzelnen zu N_g beitragenden Anteile. Wenn man — wie es wiederholt geschehen ist — die Gedankengänge der VAN DER WAALSSchen Theorie auch auf solche Lösungen übertragen will, dann hat man bei der Volumskorrektur den Ausdruck (6) einzusetzen. Der bisher meist gebrauchte Ansatz ($v - b$) kann als eine erste, aber zu stark idealisierende Näherung von (6) aufgefaßt werden. Eine bessere Näherung bedeutete die Quellungs-gleichung (1) von G. V. SCHULTZ, der das Eigenvolumen b durch den Ausdruck cs ersetzte (195).

Es muß natürlich betont werden, daß in Wirklichkeit — wie schon die Quellungsisotherme zeigt — die drei eben aufgezählten Bindungsarten ineinander kontinuierlich übergehen und daß es eine gewisse Willkür bedeutet, gerade an den von uns gewählten Stellen die Grenze zu ziehen; sie sind aber unserer Meinung nach durch die zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden nahegelegt. Wollte man mehr formal vorgehen, so könnte man auch einfach von einem stark temperaturabhängigen und einem temperaturunabhängigen Teil der gebundenen Flüssigkeitsmenge sprechen, wobei unter 1. und 3. der abhängige, unter 2. der temperaturunabhängige erscheinen würde; die Trennung in 1. und 3. würde dann erst durch Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit erfolgen, indem sich 1. proportional der Konzentration, 3. aber proportional dem Quadrat der Konzentration ergibt.

4. Wechselwirkung der gelösten Teilchen untereinander.

A. Teilchendisersionen.

Nachdem die vielfältigen und bedeutenden Einflüsse der hochpolymeren Teilchen auf das Lösungsmittel sowie die Erscheinungen, die sie zeitigen, ausführlicher dargestellt worden sind, werden sich die Wechselwirkungen der Teilchen *untereinander* viel besser verstehen lassen. Wir wollen dabei von jenen Kräften ausgehen, die man in den Lösungen kristalloider Substanzen bereits kennt und sehen, in welchem Umfang bei den Lösungen hochmolekularer Körper andersartige Effekte hinzutreten.

a) Verdünnung.

1. **Verdünnungswärmen.** Den sichersten Schluß auf Kraftwirkungen zwischen gelösten Teilchen bieten negative *Verdünnungswärmen*. Solche sind an hochpolymeren Körpern bisher kaum bekannt geworden; negative *Quellungswärmen* hingegen, welche z. B. BOSTRÖM (12), VAN ROSSEM (189), L. HOCK (93) sowie STAMBERGER und BLOW (207) bei der Quellung von Kautschuk in verschiedenen Flüssigkeiten gefunden haben, sind nicht eindeutig, da andererseits nach HOUGHTEN (95) dampfförmige Quellungsmittel von Kautschuk mit *positiver Wärmetönung* aufgenommen werden. Bei den meisten Hochmolekularen scheint also die Solvatationswärme den Energiebedarf für die Verteilung des Festkörpers und die Überwindung des Binnendruckes im Lösungsmittel weit zu übertreffen und erst in so sehr gequollenen Systemen abzuklingen, daß negative Quellungswärmen nicht mehr meßbar sind. In letzter Zeit haben in eingehenden Arbeiten K. HESS und M. ULLMANN (233) mit Hilfe der isothermen Destillation die stufenweise Weiterspaltung bereits in Lösung befindlicher Kohlehydratazetate bei der Verdünnung untersucht und dabei auf negative thermische Effekte bei diesen Körpern ähnlich wie bei Azetylzellulose hingewiesen.

2. **Weiterlösung.** Auch die weitere Lösung nach beendigter sichtbarer Auflösung spricht für das Weiterwirken von Kräften. M. FRANKEL (41) hat eine halbprozentige Gelatine in vollständig gequollenem Zustand 1 Minute lang auf 36° erwärmt und darauf durch Viskosimetrieren sowie durch Messung der Polarisation den zeitlichen Verlauf der Weiterauflösung bei 22° verfolgt. Erst 75 Stunden später wurden Viskosität und Drehung konstant, was als Zeichen für das Erreichen eines stationären Zustandes gelten kann. An halbprozentiger Gelatine konnte E. VALKO noch positive Verdünnungswärmen von 0,01 cal feststellen. R. O. HERZOG und B. LANGE (81) haben ebenfalls an Gelatine, E. W. J. MARDLES (128, 130) an Zellulosederivaten die Dauer des Lösungsvorganges mit Hilfe der Depolarisation verfolgen können. In Solen geschmolzener Gelatinegallerten fanden GERNGROSS, HERRMANN und LINDEMANN noch die ursprüngliche Kristallstruktur (58). Außerdem wurden Veränderungen nach Verdünnen bei den Zellulosearten von M. MATHIEU (134, 135) und S. GLÜCKMANN (59) beschrieben.

b) Viskosität.

Eine Wechselwirkung dispergierter, gegen die Lösungsmittelmoleküle großer Teilchen ist bei Annahme der Haftung und der Gültigkeit der STOKES-NAVIERschen Grundgleichungen der Hydrodynamik rein durch gegenseitige Beeinflussung der um die Teilchen sich ausbildenden Strömung möglich. Die Reichweite dieser Störungen ist je nach Art der Strömung eine andere. Ihr Betrag wird, wie schon S. 12 besprochen, bei Translationsbewegungen für $a/R < 0,1$, bei Rotation und

Dilatationen für als $a/R^3 < 0,1$ gleich Null, wobei a den Radius der Kugel oder für asymmetrische Gebilde den der „Ersatzkugel“, R den Abstand der Mittelpunkte bedeutet. Die Wechselwirkung von zwei translatorisch bewegten Kugeln hat schon 1911 M. v. SMOLUCHOWSKI berechnet. Seine Rechenweise wurde dann von STIMSON und JEFFERY (216), OSEEN und FAXEN (160) verallgemeinert.

Die Wechselwirkung zwischen zwei um parallele Achsen im gleichen Sinn rotierenden Kugeln wurde von GUTH und SIMHA (64) ermittelt. Der Gedankengang dieser Autoren war unter Anwendung des LORENTZschen Spiegelungsprinzips (160) in großen Zügen der folgende.

Zuerst wird eine Kugel a rotierend und die zweite b ruhend gedacht. Durch Reihenentwicklung um die Koordinaten dieser zweiten ergibt die durch das Geschwindigkeitsfeld der ersten Kugel erzeugte Strömung μ_0 auf der Oberfläche der zweiten Kugel eine Geschwindigkeit μ_1 . Dann wurde eine Strömung gesucht, welche μ_1 kompensiert, selbst aber im Unendlichen verschwindet. Dieselbe wird mit Hilfe der LAMBSchen allgemeinen Lösung der hydrodynamischen Grundgleichungen gefunden und liefert auf der rotierenden Kugel wieder eine Geschwindigkeit μ_2 . Die weiteren Näherungen können bei $a/R^3 < 1$ weggelassen werden. Die aus den Geschwindigkeiten μ_0 , μ_1 und μ_2 resultierenden Momente und Kräfte können nun berechnet und dann der ganze Prozeß wiederholt werden, indem nunmehr die zweite Kugel in Rotation befindlich und die erste in Ruhe gedacht ist. Durch Superposition beider Fälle ergibt sich, daß in erster Näherung der rotatorische Widerstand jeder Kugel durch Anwesenheit der anderen um $4\pi\eta\omega\frac{a^3b^3}{R^3}$ vermehrt wird. Außerdem wirkt auf beide Kugeln ein Drehmoment vom Betrage $+\frac{12\pi\eta\omega a^3b^3z}{R^4}$ um die Verbindungslinie dieser und eine Kraft, welche senkrecht auf die von Rotationsachse und Verbindungslinie bei der Kugel gebildete Ebene gerichtet ist und den Betrag $\frac{6\pi\eta\omega ab}{R^2}\left(\frac{3a^3}{4R}-b^2\right)$ [bzw. a und b vertauscht!] hat.

Ähnlich wird bei der Berechnung der Wechselwirkung von zwei Kugeln mit dem Radius a in einer COUETTESchen Dilatationsströmung vorgegangen. Es werden wieder die durch Reflexion an der zweiten Kugel verursachten Geschwindigkeiten in der Nähe der beiden Kugeln bestimmt, wobei wie bei EINSTEIN (30, 31) eine auf Hauptachsen transformierte Dilatationsströmung und die EINSTEINSche Lösung der Bewegungsgleichungen, welche der Bedingung der Haftung auf der Kugeloberfläche genügt und im Unendlichen in die ungestörte Dilatation übergeht, zugrunde gelegt werden. Dann wird um die zweite Kugel eine Flüssigkeitskugel gedacht, deren Radius A viel größer als a ist und die innerhalb dieser Kugel pro Zeiteinheit in Wärme verwandelte Energie berechnet. Diese ist gleich der Arbeit, welche der Flüssigkeit durch den senkrecht zu den Kugeloberflächen wirkenden Druck zugeführt

wird. Der so erhaltene Zusatz durch die Wechselwirkung wird über die Kugel A integriert und damit die dissipierte Energie pro Volumeinheit gefunden. Man denkt sich nun im Volumen V eine Anzahl Kugeln N vom Volumen φ , also der Volumskonzentration $\frac{N\varphi}{V}$, regellos verteilt und definiert die Geschwindigkeit einer beliebig herausgegriffenen Kugel. Durch Einsetzen ihrer Komponenten in das obige Integral ergibt sich die von der Suspension pro Volumeinheit dissipierte Energie, wobei als Zwischenlösung ein in c^2 negatives Zusatzglied erhalten wird. Durch Einführung einer Vergleichsströmung mit neuen Hauptdilatationen für die Suspension kann man dieselbe wieder wie eine homogene Flüssigkeit behandeln. Dann erhält man komplizierte Integrale mit Lösungen für die Hauptdilatationen von der Art $\frac{4\pi a^3}{3} n N \frac{a^3}{R^3} \frac{15}{7} A^{(0)}$.

Die weitere Durchführung der Rechnung von GUTH und GOLD, die bis zur Endformel führte, ist noch nicht publiziert. Bei der Definition der Hauptdilatationen muß dabei, abweichend von EINSTEIN, so vorgegangen werden, daß man gleich die Summe aller drei Hauptdilatationen nimmt. Ferner muß berücksichtigt werden, daß schon eine einzige Kugel Terme höherer Ordnung von $c = \frac{v}{V}$ verursacht. Die daraus resultierenden Terme können allerdings beim Übergang zu vielen Kugeln gegen die Terme der direkten Wechselwirkung vernachlässigt werden. Konsequente Durchführung der Rechnung unter Berücksichtigung der erwähnten, von EINSTEIN abweichenden Definition der neuen Hauptdilatationen führt zu

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5c + 14,1c^2). \quad (7)$$

Damit erscheint ein außerordentlich wichtiger Schritt zum Verständnis und zur exakten Beherrschung des Verhaltens kolloider Lösungen beim Fließen getan, und man wird von nun ab etwa aus dem doppelten Konzentrationsgebiet wie früher verlässliche Schlüsse ziehen können.

Die Beziehung (7) wurde von EIRICH, BUNZL und MARGARETHA (34) mit Hilfe von Modellsuspensionen zu prüfen versucht. Allerdings treten bei Verwendung von Glaskugeln in den dazu notwendigen Konzentrationen schon merkliche Trägheitseffekte auf, während mit Sporen noch zu wenig Versuche vorliegen. Immerhin wurde ein Konzentrationsglied von $+9c^2$ in annähernder Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert gefunden.

Eine strenge Berechnung der Konzentrationswirkung von Stäbchen liegt noch nicht vor, sondern bisher nur eine Abschätzung von E. GUTH (63). Einen Versuch zur experimentellen Bestimmung haben EIRICH, MARGARETHA und BUNZL (35) unternommen. Danach läßt sich die Konzentrationswirkung starrer, makroskopischer Stäbchen in COUTTEScher Strömung durch eine Potenzreihe darstellen, für deren erste Glieder die erweiterte EINSTEINSche Gleichung eine gute Näherung darstellt, wenn

man die Trockenkonzentrationen mit einem Faktor multipliziert, der vom Achsenverhältnis und der Orientierung der Stäbchen abhängig ist und empirisch ermittelt werden kann. Das so resultierende wirksame Teilchenvolumen $f_c = v'$ ergibt sich von der Größenordnung der von GANS bei der Rotation von Stäbchen um ihre Achsen berechneten Effektivradien zur 3. Potenz.

An dieser Stelle sei hervorgehoben, daß H. STAUDINGER in seinen Arbeiten sowie auch in zahlreichen Vorträgen immer wieder die nun quantitativ näher ausgeführte Vorstellung vertreten hat, daß eine gegenseitige Behinderung sehr langgestreckter, starrer Fadenmoleküle für die hohe Viskosität der Lösungen hochpolymerer Körper verantwortlich sei.

B. Teilchenassoziationen.

a) Fließanomalien.

Am auffälligsten wird die durch anziehende Kräfte bedingte Wechselwirkung zwischen den Teilchen der hochpolymeren Körper in Lösung dann, wenn sie zu einer Art *Zusammenschluß* derselben, zur Schwarmbildung, Micellbildung oder Gallertisierung führt. Da die sog. Strukturviskositäten (164) eine der wichtigsten Folgen solcher Teilchenvereinigungen sind und zu ihrer Feststellung auch das Viskosimeter dient, sei ihre Besprechung hier angeschlossen. Dabei sei betreffs der Rolle des Lösungsmittels auf unsere Ausführungen S. 16 ff. und 33 ff. verwiesen.

An Hand der experimentellen Erfahrungen beim Viskosimetrieren, die durch einige neue, speziell für die Konstatierung solcher Anomalien konstruierte Viskosimeter (25, 28, 148, 170, 173, 182, 239) sehr gefördert wurden, ergeben sich in großen Zügen die folgenden Erscheinungen.

Das Grundphänomen besteht in einer Abnahme der scheinbaren Zähigkeit mit der Schergeschwindigkeit und wird sowohl von zahlreichen Gallerten gezeigt, die bei Überschreitung einer bestimmten Beanspruchung zu fließen beginnen (Fließfestigkeit), als auch von einer Reihe von Flüssigkeiten. Je nach der empirisch ermittelten Funktion $\frac{dv}{dv} = F(P)$ (Schergeschwindigkeit als Funktion der Schubspannung) lassen sich die Erscheinungen in 2 Gruppen einteilen. Bei der einen nimmt die Zähigkeit zuerst sehr rasch ab und nähert sich allmählich einem Endwert (9, 19, 50, 82, 86, 133, 222 u. a.). Eine zweite Gruppe der hochpolymeren Körper zeigt eine S-förmige Gestalt der sog. Fließkurve (163, 175). M. REINER (184, 185), R. EISENSCHITZ (36), B. RABINOWITSCH (183) und HERZOG und WEISSENBERG (82) haben untersucht, wie bei diesen Körpern die Zähigkeit mit der Scherkraft abnimmt und ihr Verhalten mit Hyperfluidität bezeichnet. Außerdem zeigen viele Sole Elastizität.

Solche Effekte, und zwar reine Scherelastizitäten, haben unter anderen E. HATSCHEK (72, 73) und W. R. HESS (86) und W. PHILIPPOFF (174), gemessen. Bei diesen Versuchen wird meist entweder der

Winkel beobachtet, um den ein torsionselastisch in der Flüssigkeit aufgehängter Zylinder bei Drehung um einen bestimmten Winkel zurückbleibt, oder die Dämpfung seiner Schwingungen oder die Amplitude der Schwingung, welche eine vibrierende Nadel mit einer bestimmten Kraft ausübt. FREUNDLICH und SEIFRIZ (51) haben auch Dehnungselastizitäten durch Beobachtung eines magnetisch bewegten Nickelteilchens unter dem Mikroskop feststellen können; sie finden, daß gewisse Lösungen bis zu einer bestimmten Grenze ein dem HOOKEschen Gesetz nahestehendes Verhalten zeigen. RICHARDSON und TYLOR (186, 187) haben konzentrierte Stärkesole in Paraffin-Tetrachlorkohlenstoff im COUETTE-Apparat beobachtet und das Auftreten eines kritischen Schubspannungswertes [yield value (9)] feststellen können. Sie bestimmten auch die Geschwindigkeitsverteilung dieses Soles im Couette und fanden, daß das Geschwindigkeitsgefälle vom Torsionszylinder weg zunächst klein bleibt und dann zum Rotationszylinder hin rascher als linear ansteigt.

In letzter Zeit haben vor allem Versuche von H. KROEPELIN (114), PICHOT (177) und W. PHILIPPOFF (175) weiteres Material erbracht. Die ersteren haben in längeren Versuchsreihen die Strömungsgeschwindigkeiten und -profile in Gelatinesolen gemessen und gefunden, daß bei Einhaltung laminarer Strömung Änderungen im Profil eintreten, dergestalt, daß dasselbe in der Rohrachse flacher wird, als es einer Parabel entspricht. Von früheren Arbeiten ausgehend, hat in neuester Zeit PHILIPPOFF (176) ausgeführt, daß bei Verwendung der vier allgemeinen hydrodynamischen Voraussetzungen: 1. $\operatorname{div} v = 0$, 2. rot $v \neq 0$, 3. Schererschwindigkeit $\lim_{P \rightarrow 0} > 0$ und 4. Haftung an der Wand — mit Hilfe von jeweils einer der drei Zusatzannahmen: $\eta = \text{konstant}$, η nimmt mit steigendem Druck ab, unterhalb $P = \vartheta$ kein Fließen — alle praktisch vorkommenden Strömungsgeschwindigkeiten und -verteilungen in beliebiger Kapillare und zwischen zwei ebenen Wänden sich berechnen, bzw. plausibel machen lassen. Er hat seine Folgerungen auch experimentell bestätigen können, indem er mit neukonstruierten Druckviskosimetern die Zähigkeit von Nitrozellulosen in einem Schubspannungsbereich von mehr als vier Zehnerpotenzen gemessen und sowohl untereinander als auch mit COUETTE-Daten verglichen hat.

Endlich haben EIRICH, MARGARETHA und BUNZL (35) gefunden, daß bei Abwesenheit anderer als in der Hydrodynamik vorausgesetzter Kräfte allein durch die Orientierung ihrer Stäbchenmodelle und die dadurch geänderte hydrodynamische Wechselwirkung eine Viskositätsabnahme (manchmal allerdings auch eine Zunahme) erfolgen kann [vermutet von JEFFERY (98), STAUDINGER (209) u. a.]. Daß solche Orientierungen in Stäbchensolen beim Strömen stattfinden, ist durch die Strömungsdoppelbrechung bewiesen. Dafür, daß dabei auch namhafte Änderungen der aufeinander ausgeübten Kräfte stattfinden können, spricht außer den Viskositätsänderungen auch die von FREUNDLICH aufgefundene Rheopexie (47, 99).

Tabelle 61.

Substanz	Lösungsmittel	Teilchengestalt	Größte Teilchendimension		Formart	Fließvermögen	Elastizität	Gallerstärkfähigkeit
			Molgew.	in μ				
Ovalbumin	Wasser	Kugel	36 000	2,2	Knäuel	normal	—	—
Seralbumin	"	Sphäroid	68 000	—	"	"	—	—
Fibrin	"	gestr. Ellipsoid	~ 100 000	—	Stäbchenmicelle	anomal	+	+
Gelatine	" 25°	Ellipsoid	~ 40 000	—	Micelle	"	+	+
" 38°	"	—	< 40 000	—	—	normal	—	—
Zellulose	Schweiz. Reagens	gestr. Ellipsoid	55 000	—	Micelle	anomal	+	—
Nitrozellulose < 0,5%	Butylazetat	"	~ 200 000	~ 200	"	normal	+	+
"	Alkohol	"	—	—	Fadenaggregat	anomal	+	—
Azetylzellulose.	Zyklohexanon	"	~ 50 000	~ 100	Faden	normal	—	—
"	Methylazetat 25°	"	—	—	Fadenaggregat	anomal	+	+
"	" —10°	"	—	—	"	"	+	+
"	Benzylalkohol 25°	"	—	—	"	"	+	+
Kautschuk	Benzol	lange Kette	~ 100 000	~ 100	Faden	"	+	+
Latex < 10%	Wasser (alkal.)	Sphäroid	—	~ 1000	steife Tröpfchen	normal	—	—
Stärke	Wasser	—	~ 100 000	~ 1000	Micelle	anomal	+	+
"	Benzol	Sphäroid	—	~ 1000	Micellenaggregat	"	+	+
"	"	"	—	—	Micelle	normal	—	—
geschützt	"	"	—	—	"	"	—	—
Gummi arab.	Wasser	—	~ 20 000	—	—	"	+	—
" > 5%	"	—	20 000	—	—	anomal	+	—
Agar	" 25°	—	—	—	Micelle	"	+	—
"	Wasser + Alkohol	—	—	—	"	"	+	—
"	Wasser 45°	—	—	—	"	normal	—	—
Seifen	" 25°	gestr. Ellipsoid	—	—	Stäbchenkristallit	anomal	+	—
"	" 80°	—	~ 300	—	molekulardispers	normal	+	—
Benzopurpur 4 B	Wasser	—	—	—	Micelle	"	—	—
kalt gelöst	"	—	—	—	"	"	—	—

Benzopurpur 4 B heiß gelöst	Wasser	gestr. Ellipsoid	—	—	Micelle	anomal	+
V_2O_5	"	"	—	—	Kristallit	anomal	+
Polystyrol < 2%	org. Med.	lange Kette	~ 100 000	~ 100	Faden	normal	—
" > 2%	"	"	~ 100 000	~ 500	"	anomal	—

¹ Die Teilchendimensionen geben nur die Größenordnung an. Die Teilchengestalt und die Formart sind nach Zusammensetzung, ferner Röntgenographie, Doppelbrechung, Ultramikroskop, Diffusion, Zentrifugieren und etwaigen sonstigen Methoden angenommen. Unter anomalem Fließvermögen ist allgemein die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schubspannung verstanden. In der Elastizität sind besonders Schubspannungs- und Dehnungselastizitäten, Dämpfung von Schwingungen sowie zeitliche Wiederherstellung einer durch Eingriffe verminderten Zähigkeit inbegriffen. Bei der Gallertisierung (ohne Zusatz!) ist zwischen Thixotropie und nicht isotherm reversiblen Gallerten, durchsichtigen, opaken Gelen, Lyogelen usw. nicht unterschieden. Siehe darüber McBAIN und LAING (139), OSTWALD (162), FREUNDLICH (45, 46), POOLE (178) u. a. Überhaupt kann die Tabelle nur eine allgemeine Orientierung bieten, da häufig die Resultate verschiedener Forscher selbst an ein und demselben Präparat voneinander erheblich abweichen.

Die Anführung der überaus zahlreichen Bemühungen, diese Erscheinungen kinetisch und hydrodynamisch herzuleiten, würde zu weit führen und auch nicht hierher gehören, da trotz aller Bemühungen eine allgemeine, quantitative Gesetzmäßigkeit zwischen Scherkraft und molekularen Kräften bisher nicht einmal für normale Flüssigkeiten gefunden werden konnten. Es sei hier nur auf die eingehende und übersichtliche Darstellung des heutigen Standes durch J. M. BURGERS im First Report of Viscosity and Plasticity (19) hingewiesen.

Eine Diskussion und Gegenüberstellung der Fließanomalien mit anderen Eigenschaften erfolgt sehr ausführlich, z. B. bei Wo. OSTWALD (169, 170), W. PHILIPPOFF (176) und H. FREUNDLICH (45). Diese stellten fest, daß Elastizität, Fließanomalien und längliche Teilchenform meist vereint auftreten, ohne daß sie aber glaubten, daraus Schlüsse ziehen zu dürfen. Vielleicht sind solche doch in gewissem Maße berechtigt und wir haben deshalb in der Tabelle 6 eine Reihe von Systemen mit ihren wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt. Selbstverständlich verschwinden in genügend verdünnten Lösungen, d. h. bei spezifischen Viskositäten kleiner als 0,20, alle Anomalien bis auf jene durch rein hydrodynamische Wechselwirkung.

Wie man nun aus der Tabelle 6 sieht, sind Fließanomalie und Elastizität gemeinsam mit dem Vorhandensein länglicher oder wenigstens unregelmäßig geformter Teilchen oder hoher Konzentration verknüpft. Tritt zu diesen

Eigenschaften noch Starrheit durch Micellbildung hinzu, dann findet man meistens Gallertisierung oder Thixotropie¹. Für diese Zusammenhänge spricht auch die Temperaturabhängigkeit der genannten Erscheinungen. Mit steigender Temperatur schwindet gleichzeitig mit der Teilchengröße (111) die Fließelastizität (118) und Gallertisierungsfähigkeit der typischen Micellbildner oder wird zumindest gegen höhere Konzentrationen verschoben, während die Fließanomalien der anderen Körper weniger beeinflußt werden (197, 212). Es gibt aber auch umgekehrte Fälle, die sich hier einfügen. Auf einen solchen hat kürzlich E. HEYMANN (88) hingewiesen. Er fand die Anomalien von Methylzellulose in Wasser bei niedrigeren Temperaturen viel kleiner als bei höheren, wo sich ausgesprochene Thixotropie bemerkbar machte. Nun ist bei Methylzellulose bekannt, daß sie in wässrigen Lösungen beim Erhitzen, vermutlich durch thermische Desorientierung der Solvathülle, ausfällt. Während also bei den meisten Solen die Assoziation beim Erwärmen abnimmt, steigt sie hier. Diese Anschauung stützt HEYMANN durch die Befunde, daß beim Gallertisieren Volumszunahme, d. h. Freigabe von gebundenem Wasser, erfolgt, und auch, daß parallel damit die Intensität des TYNDAL-Lichtes steigt. [Siehe auch A. SZEGVARI (221), McBAIN (138), Gallertisieren von Nitrozellulose in Alkohol bei höherer Temperatur.] Hierher gehören auch die an Seifen beobachteten Gallertisierungstemperaturen, welche von dem Schmelzpunkt der zugrunde liegenden Fettsäure abhängen (126). Das Schmelzen solcher Gallerten wäre also nicht nur der gesteigerten Wärmebewegung der Micellen zuzuschreiben, sondern vor allem dem Schmelzvorgang innerhalb jeder Micelle (42, 56, 58, 103). Wo ein so überaus stark von der Temperatur abhängiges Assoziationsgleichgewicht der hochmolekularen Körper vorliegt, verhindert es begreiflicherweise, aus Temperaturänderungen der Viskosität andere Schlüsse als auf die Dispersität zu ziehen (133).

Aus dem Tatsachenmaterial geht also hervor, daß es für die Fließanomalien sowohl auf die Gewichtskonzentration als auch auf die Form ankommt, in welcher der gelöste Stoff vorliegt. Durch entsprechende Wahl von Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur usw. kann diese Lösungsform und damit die Fließart verändert werden (28, 197).

Nach diesen Ausführungen scheint uns der Ausdruck *Fließanomalie* als Sammelbegriff durchaus gerechtfertigt, auch wenn man die NEWTONSchen Flüssigkeiten nur als eine durch die Methodengenauigkeit gegebene Realisation eines sehr speziellen Deformationsvorganges

¹ Für die Thixotropie scheint außerdem auch noch eine gewisse Teilchengröße bzw. -masse erforderlich, da wegen des Produktes $m v^2/2$ die Geschwindigkeit der BROWNSchen Bewegung dann kleiner und das Aneinanderhaftenbleiben begünstigt wird. Andererseits wird durch die Beschleunigung größerer Teilchen mehr kinetische Energie zur Überwindung der Bindungskräfte wirksam. Siehe v. BUZAGH (22), FREUNDLICH (46).

$$\tau = \eta D^1 \quad (8)$$

ansehen kann (19). Fließanomalien zeigen, daß die auf das System einwirkende Scherkraft nicht zur Gänze auf dem Weg über innere Reibung in Wärme verwandelt wird, sondern daß Teile davon zur Aufspeicherung von potentieller Energie verwendet werden (82).

Diese Aufspeicherung dürfte darin bestehen, daß die Teilchen einzeln oder gruppenweise aus Minimumlagen, deren Bildung durch die stark verkürzte freie Weglänge exzentrischer Teilchen sehr begünstigt wird², herausgehoben werden, und zwar entweder so, daß sie

1. bei Entlastung wieder in dieselbe Potentialmulde zurückfallen (elastische Deformation) oder
2. während meßbarer Zeit in benachbarte Gleichgewichtslagen übergehen (Relaxation, plastische Deformation),
3. so weit aus ihren Ruhelagen entfernt werden, daß das ganze Gefüge zerstört und das System flüssiger wird;
4. können bei diesem Schmelzen Teilchenverbände übrigbleiben, die beim Fließen weiter deformiert oder zerlegt werden (Micellendehnung oder -aufteilung).
5. Schließlich kann auch eine Orientierung von länglichen und eine Dehnung von geknäuelten Einzelteilchen als ein gegen die rein statistische Verteilung weniger wahrscheinlicher Zustand auftreten.

Auch in den meisten Fällen unter 3. und 4. kommt es nach der Entlastung durch einen neuen Ordnungsprozeß zu einer Wiederherstellung des ursprünglichen oder eines ähnlichen Zustandes (Thixotropie, elastische Flüssigkeit).

¹ D. h. eine konstante, tangential angreifende und pro Flächeneinheit gezählte Kraft, Scherkraft genannt, hält eine Schergeschwindigkeit $D = dv/dy$ auf die Dauer ihrer Wirkung konstant aufrecht, deren Betrag von η als Proportionalitätsfaktor bestimmt wird. In einem solchen System arbeitet die Relaxation so rasch, daß eine Elastizität verschwindet, ehe sie beobachtet werden kann.

² Wir glauben dabei weniger an weitreichende Kräfte wie sie KALLMANN und M. WILLSTÄTTER (100) diskutieren, sondern an eine Behinderung der Teilchenbeweglichkeit durch die Solvathüllen. Man muß ferner bedenken, daß durch die erhöhte Stoßwahrscheinlichkeit, vor allem für Stöße höherer Ordnung, auch in stabilen Solen der Bruchteil der in der Zeiteinheit aufeinander treffenden und kurz verweilenden Teilchen sehr hoch sein wird. So ergibt sich aus einer rein geometrischen Überschlagsrechnung, daß in einer 1%igen Lösung von 5 Å dicken und 500 Å langen Teilchen der mittlere Abstand der Teilchenschwerpunkte etwa 100 Å beträgt, also nur $\frac{1}{5}$ der längsten Teilchendimension (33). Nach (35) herrscht in einer solchen Lösung zwischen den einzelnen Teilchen eine hydrodynamische Wechselwirkung im Ausmaße einer 32%igen Lösung von kugeligem Teilchen. Dazu kommt noch, daß so benachbarte Faden sich verschlingen können und auch bei völliger Stabilität der Lösung dabei einen Teil ihrer kinetischen Freiheit einbüßen werden.

b) Molekulargewichtsbestimmungen und andere Methoden.

Die verschiedenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bieten weitere Aufschlüsse über Teilchenassoziationen. Für Eiweißkörper hat man mittels osmotischer Druckmessungen, Ultrazentrifuge und Löslichkeitsbestimmungen starke Desaggregation in verdünnteren als 1%igen Lösungen feststellen können. SÖRENSEN (203) bezeichnet die Proteine daher als reversibel-dissoziierende Komponentensysteme. In zahlreichen Untersuchungen mit Hilfe der Ultrazentrifuge haben THE SVEDBERG und Mitarbeiter (218, 219, 220) Vielfache von 35000 als Molekulargewichte für die Proteine gefunden.

Aus osmotischen Druckmessungen wäre prinzipiell eine Bestimmung der druckvermindernden Kräfte aus der VAN DER WAALSSchen Konstanten „ a “ möglich. Diese müßten sich durch eine gegen die Abszisse konkave Abweichung der Druck-Konzentrationsfunktion unter Berücksichtigung der S. 8—10 geschilderten Umstände zeigen (91). Solche Abweichungen sind nur sehr selten gefunden worden, z. B. von ADAIR am Hämoglobin (3). Wahrscheinlich gehören aber hierher auch die sehr langen linearen Anstiege des osmotischen Druckes mit der Konzentration, wie sie z. B. I. N. NORTHROP (154), N. F. BURK (20), PAULI und FENT (172) u. a. gefunden haben, wenn man annimmt, daß die Druckzunahme durch Vergrößerung der VAN DER WAALSSchen Konstante b ungefähr durch a wieder kompensiert wird¹. Sonst scheint im allgemeinen parallel mit dem Überwiegen der Solvatations- über die -auflösungswärmen die Zunahme des thermischen Druckes die des Binnendruckes zu übersteigen².

Bei Seifen sei zuerst an die grundlegenden Versuche von MACBAIN (141, 142) und die dabei auch zur Verwendung gelangte Taupunktmethode erinnert, dann hat in neuerer Zeit G. JANDER (97) mit Hilfe der Diffusion das Auftreten eines dimolekularen Aggregationszustandes bewiesen, während P. A. THIESSEN und Mitarbeiter physikochemisch und röntgenographisch die schon von R. ZSIGMONDY (242) beobachtete Bildung von Kristalliten verfolgen konnten (223—226). Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß die Verhältnisse bei Seifen und überhaupt allen ionischen Micellbildnern besonders kompliziert sind (126). Die ionische Aufladung wirkt nämlich viel stärker dispergierend als bloße Solvation und bringt daher auch wenig solvatisierte Moleküle in Lösung. In der Folge macht sich auch die Assoziation unpolarer Gruppen am Molekül stark bemerkbar und tritt zur rein COULOMBSchen Wirkung der Ionen sowie zu den Dipoleffekten der nichtionisierten polaren Gruppen hinzu.

An Kohlehydraten und Zellulosederivaten haben K. HESS (84, 85) und M. ULMANN (231, 232) in SCHWEITZER-Lösung und Eisessig die

¹ Über die verschiedene Konzentrationsabhängigkeit von Solen und Gelen siehe BIKERMANN (6).

² Die manchmal geäußerte Vermutung, Fadenmoleküle könnten wegen ihrer vielen inneren Freiheitsgrade einen höheren als ihre Zahl entsprechenden Druck ausüben, widerspricht in den Konsequenzen dem Virialsatz.

Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes untersucht und bei Verdünnungen bis zu $1/100\%$ weitgehende Aufspaltung bis zu Mono- oder Disacchariden gefunden. Charakteristisch erscheint für die einzelnen Präparate, bei welcher Konzentration diese Dispergierung stattfindet. Diese Resultate sind zweifellos sehr beachtenswert, stehen aber mit so vielen anderen Ergebnissen in Widerspruch, daß man noch kein klares Bild über die Sachlage entwerfen kann (43). Leider finden sich nur methodisch gleiche (210), aber keine röntgenographischen Angaben darüber, wie weit das aus der Lösung wiedergewonnene Material mit dem Ausgangsprodukt identisch ist; ferner gibt das Auftreten von Leitfähigkeiten in den verdünntesten Lösungen zu denken.

Allgemein zeigt sich, daß eine Reihe von Substanzen, und zwar Säureanhydride, Phenole, Amide, flüssiger Ammoniak u. a. als Lösungsmittel häufig eine Tendenz zu einer sehr weitgehenden Dispergierung der in ihnen gelösten Stoffe zeigen (179, 232). Die Ursache dafür, besonders eine etwaige Fähigkeit, auch schwächere Hauptvalenzen zu lösen, sind noch sehr umstritten. Es sei nur angeführt, daß das Röntgenogramm von Stärke, aus Lösungen in Formamid gefällt, verschwindet, aus solchen in Wasser hingegen nicht (145). Das Lösungsmittel hat also möglicherweise außer durch Adsorption und Dispergierung noch weitere Einflüsse auf die Wechselwirkung der Teilchen (s. S. 18, 34).

Weitere Anhaltspunkte erbringen die röntgenographischen Ergebnisse an Filmen oder Koagulaten, die unter verschiedenen Bedingungen gewonnen wurden. Nach MEYER und MARK (145) folgt aus DEBYE-SCHERRER-Diagrammen von Kupferamin-, Nitro- und Azetylzellulosen, daß sie bei höheren Konzentrationen Schwarmbildung zeigen. M. MATHIEU (134, 135, 136) findet aus Röntgenogrammen an Filmen, daß in ganz verdünnten Lösungen isolierte Moleküle vorliegen, die mit zunehmender Konzentration Gruppen bilden (66)¹.

Wie schon unter a) hervorgehoben, sind die Teilchengrößen der hochmolekularen Körper zum Teil sehr temperaturempfindlich. Siehe z. B. die Depolarisationsmessungen von KRISHNAMURTI (111). Eine eingehende Zusammenstellung und Diskussion aller für die Molekulargewichte maßgebenden Faktoren findet sich bei M. ULMANN (232).

In extrem verdünnten Lösungen tritt manchmal der Einfluß des Lösungsmittels namentlich bei der Viskosität zurück. Die Ursache für eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels ist wohl zum größten Teil darin zu suchen, daß es durch verschieden weitgehende Solvatation die von den Haftstellen herrührende Kohäsion, welche mit steigender Kettenlänge sehr stark anwächst, in verschiedenem Maß abzudecken vermag (13). Anhaltspunkte hierfür gewinnt man aus der Betrachtung der einzelnen für die Kohäsion vor allem in Frage kommenden Gruppen

¹ Die im übrigen sehr zahlreichen Versuche über Spreitung und Filmdicken führen wir hier nicht an, da die Vergleichbarkeit dieser Zustände mit den in Lösung herrschenden nicht geklärt ist.

(OH, NO₂, COOR, OR usw.), und zwar ihren polaren Eigenschaften bzw. ihrer Polarisierbarkeit. Eine eingehende Diskussion dieser Verhältnisse findet sich in einem Artikel von E. GUTH und S. ROGOWIN (65). Es erscheint plausibel, daß stark polare Gruppen, wenn sie einmal miteinander in Verbindung stehen und einen Zusammenhalt der Ketten untereinander bedingen, nur schwer vom Lösungsmittel ergriffen werden können und daher einen hohen Assoziationsgrad, evtl. Unlöslichkeit, bewirken (Zellulose), während mittelstarke Dipole für die Dispergierung günstiger sind. Die Wechselwirkung zwischen unpolaren Gruppen (LONDONSche Kräfte) ist vielfach schwächer und darauf zurückzuführende Assoziationen daher geringer. Weiteres über Untersuchungen, sowie Folgerungen auf die Aktivität, an den bei niedrigmolekularen Körpern weniger ausgeprägten, dafür übersichtlicheren Verhältnissen findet sich bei NERNST (151), WALDEN (235), BILZ (7, 8), WO. OSTWALD (166), ROTHMUND (190), HILDEBRAND (91) und HIGHFIELD (89), MEYER-MARK (145), W. HUECKEL (96), M. ULMANN (232). Es sei auch auf die interessanten Arbeiten von MEISENHEIMER und DORNER (143) hingewiesen, die an Hand von kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen entweder stufenweise oder kontinuierlich sich ändernde Molekulargewichte gut bekannter Substanzen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gefunden haben und danach zwei Aggregationsformen „Assoziation“ oder „Häufung“ feststellen¹.

Zum Einfluß der Konzentration soll bemerkt werden, daß in dieser Abhandlung der unelastische Stoß zweier verschiedener Moleküle, in unserem Falle etwa zwei verschieden weit polymerisierter Stufen, sowie ionische Wechselwirkungen nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurde. Mit dem ersten Fall beschäftigt sich die Kinetik, mit dem andern die Elektrochemie der Kolloide. Wir haben uns hauptsächlich mit der Wechselwirkung neutraler Moleküle, also mit den durch das Lösungsmittel mehr oder weniger abgeschirmten VAN DER WAALSSchen Kräften der hochmolekularen Körper befaßt. Als eine Wirkung derselben hat man auch die kontinuierlichen Veränderungen zu betrachten, die man häufig beim Verfolgen von physikalischen Größen mit der Zeit findet und als Altern bezeichnet. Dieses besteht entweder in einem Zusammenschluß oder Umkristallisieren von Micellen, ein Vorgang, welcher der OSTWALDSchen Kristallreifung analog wäre und z. B. von R. S. KRISHNAN und SUBBARAMAYA (112) durch Messung der Depolarisation verfolgt wurde, oder in einer inneren Umwandlung der Micelle, entsprechend der TAMMANSschen Reifung. Während der erste Vorgang durch erneutes Dispergieren wieder rückgängig zu machen ist, erfolgt der zweite in der Regel für nicht allzu energische chemische Eingriffe irreversibel. Beide führen zu den Erscheinungen der Hysterese.

¹ Eine Übertragung der neueren Erkenntnisse über Assoziation und Schwarmbildung gelöster Moleküle durch die Verschiebung optischer Konstanten (G. BRIEGLEB, K. LAUER, G. SCHADE, H. A. STUART) auf Hochpolymere fehlt noch.

5. Diskussion des vorliegenden Versuchsmaterials.

Überblickt man das gesamte Versuchsmaterial und trachtet, aus ihm die verschiedenen Anteile der Wechselwirkung der Teilchen untereinander zu gewinnen, so kommt man zu folgendem Bild.

Aus den Versuchen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität geht hervor, daß bereits eine Wechselwirkung der gelösten Teilchen merkbar wird, wenn sie sich noch weit außerhalb des Bereiches der gegenseitigen molekularen Kraftwirkungen befinden. Allerdings hängt diese Wechselwirkung sehr stark davon ab, welche Strömungsform in dem betreffenden System herrscht und verschwindet bei Abwesenheit jeglicher Strömungen überhaupt. Im Falle laminarer Strömung, die bei normalen Schergeschwindigkeiten praktisch allein in Frage kommt, geht der Wirkungsbereich in der Hauptsache mit a/r^3 , nimmt also mit zunehmender Entfernung zwar rasch, aber doch erheblich langsamer ab als die molekularen Potentiale.

Als nächste und für die Gesamtheit der Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen wohl wichtigste Erscheinung haben wir die *molekularen Kraftwirkungen* zu berücksichtigen. Hierbei ist es zweckmäßig, zwei Grenzfälle ins Auge zu fassen, aus denen sich alle Übergangsercheinungen zusammensetzen lassen. Im einen Fall geht man von der festen — meist kristallographisch irgendwie geordneten — Substanz aus und löst durch Hinzufügen einer Flüssigkeit allmählich den bestehenden Zusammenhang; im anderen Fall ist das Ausgangssystem eine verdünnte Lösung des hochpolymeren Stoffes, in der sich durch langsames Konzentrieren oder durch Hinzufügen eines Nichtlösers zwischen den suspendierten Teilchen Übergangszustände und Bindungen herstellen.

Der erste Vorgang, das *Auflösen* eines makromolekularen Präparates, ist in der Literatur bereits ausführlich und anschaulich geschildert worden; wir können daher in diesem Zusammenhang auf Publikationen von FREUNDLICH (45), KATZ (102), MEYER-MARK (145), S. ROGOWIN (188) und STAUDINGER (209) verweisen und die geäußerten Vorstellungen in aller Kürze andeuten.

Wenn das Lösungsmittel dem zu lösenden Stoff hinzugefügt wird, sorgt zunächst die Diffusion dafür, daß die Moleküle der Flüssigkeit mit den Hauptvalenzketten des zu lösenden Stoffes in Berührung kommen und auch an jene Stellen gelangen, von denen starke molekulare Kraftwirkungen ausgehen (OH-, NO₂-, COOR-Gruppen). Allerdings werden die meisten dieser Stellen im festen Körper bereits dazu verwendet sein, den gegenseitigen Zusammenhalt der Ketten zu bewirken. Beim Hinzutreten des Lösungsmittels kann nun ein Austausch in dem Sinne eintreten, daß z. B. eine COOR-Gruppe, welche bisher die Verbindung zwischen zwei Hauptvalenzketten hergestellt hat, nunmehr vom Lösungsmittel erfaßt — solvatisiert — wird und daher für die Kohäsion nicht mehr in Betracht kommt. Wenn dieser Austausch — Desorption der micellaren

Bindungen gegen Adsorption des Lösungsmittels — weiterschreitet, dann lockert sich der Zusammenhalt der Ketten und es tritt zunächst eine teilweise, später eine vollständige Trennung durch die zunehmende Solvataion der Haftstellen ein.

Zahlreiche wichtige Versuche von HESS und TROGUS (83), J. R. KATZ (102), M. MATTHIEU (136), v. SUSICH und J. J. TRILLAT (229) haben gezeigt, daß hochpolymere Stoffe in der Lage sind, in ihr Gitter Lösungsmittel in *stöchiometrischer* Weise einzulagern, ohne daß der Zusammenhang verlorengeht. Es bildet sich vielmehr unter Einschluß der Flüssigkeit ein neues, von dem ursprünglichen verschiedenes Gittergefüge aus. Hierbei sind Fälle beobachtet worden, wo die Lösungsmittelaufnahme in mehreren Stufen vor sich geht; sie dürfen wohl als Vorläufer der endgültigen Lösung angesehen werden. In der Tat wird im Verlauf dieser noch im kristallisierten Zustand sich abspielenden Prozesse die Festigkeit des Gefüges bereits gelockert.

Wenn schließlich eine genügende Zahl der an den Hauptvalenzketten befindlichen Haftstellen von Flüssigkeitsmolekülen okkupiert ist, dann reicht die kinetische Energie der Wärmebewegung aus, den Zusammenhang vollständig zu lösen und es ist eine Hauptvalenzkette von der Micelle abgetrennt worden.

Da von vornherein stets Unregelmäßigkeiten — Störungsstellen, Verunreinigungen, Hohlräume usw. — in den natürlichen und synthetischen Präparaten auftreten, hat man damit zu rechnen, daß beim Lösungsprozeß — insbesondere wenn er (wie in der Technik) rasch, unter Erwärmung oder bei nicht allzu großem Überschuß des Lösungsmittels vor sich geht — auch *Gruppen von einzelnen Ketten* abgetrennt werden können. Wieweit sich diese dann im weiteren Verlauf endgültig in ihre durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Einheiten dispergieren, das wird von den jeweiligen Verhältnissen, insbesondere von der Konzentration, der Temperatur und der Natur des Lösungsmittels abhängen.

Der Grenzfall gegenüber der Quellung tritt ein, wenn trotz vollzogener Solvataion aller mit dem Lösungsmittel reagierenden Stellen noch andere Gruppen einen so starken Zusammenhalt bewirken, daß die Abnahme der freien Energie beim Loslösen der Kette nicht ausreicht, um die noch zurückbleibenden Kraftwirkungen zu kompensieren.

Der zweite Vorgang ist das allmähliche *Ausfallen* eines solvatisierten Soles. Hierbei sind, häufig nach Verringerung der mittleren Teilchenabstände durch Schwarmbildung und Bevorzugung von bestimmten Teilchenlagen, drei Teilvorgänge zu unterscheiden:

1. Die Bildung von Haftstellen durch Desorption des Lösungsmittels.
2. Ein bimolekularer Stoßprozeß, im Laufe dessen sich Bindungen zwischen je zwei Haftstellen ausbilden und
3. Ein allmähliches Aneinanderwachsen der zunächst nur an einer oder wenigen Stellen haftenden Ketten zu Kristalliten (Micellbildung)

oder die Ausbildung eines fachwerkartigen, durch die ganze Lösung hindurchgehenden Gerüsts (Gallertisierung).

Der erste Vorgang wird meist osmotische Gründe haben und bewirkt, daß an den bisher völlig in Lösungsmittel eingehüllten Teilchen Stellen entstehen, die — zumindest während gewisser Zeiträume — vom Lösungsmittel befreit sind und daher molekulare Kraftwirkungen äußern können. Je mehr solche *Haftstellen* in der Volumseinheit entstanden sind, um so größer ist die Koagulationsfähigkeit des auszufällenden Präparates. In einem gewissen Bereich wird diese Zahl H proportional der Zahl der im Kubikzentimeter befindlichen Teilchen $\frac{n}{V}$ sowie der Konzentration c des zugesetzten ausfallenden Mittels sein.

$$H = K \cdot \frac{n}{V} \cdot c. \quad (9)$$

Im Lauf der kinetischen Bewegungen der Teilchen wird es nun vorkommen, daß zwei solcher Haftstellen einander so nahekommen, daß sich zwischen ihnen eine VAN DER WAALSSche Bindung ausbildet: die beiden Ketten sind hierdurch an einer bestimmten Stelle miteinander in Berührung gekommen und bleiben zumindest eine Zeitlang miteinander verbunden. Da es sich hier um einen bimolekularen Stoßprozeß handelt, wird man die Häufigkeit eines solchen Ereignisses proportional H^2 anzusetzen haben. Wenn — was in Wirklichkeit sicher der Fall ist — an jeder Kette mehrere Haftstellen vorhanden sind, dann muß man natürlich auch damit rechnen, daß Ketten von größerer Länge gelegentlich auch „mit sich selbst“ zusammenstoßen und eine Art von Schlingen- oder Ringbildung auftritt.

Nach erfolgtem Zustandekommen einer VAN DER WAALSSchen Bindung zwischen zwei Ketten bestehen nun zwei Möglichkeiten.

a) Es kann diese Bindung durch die kinetischen Bewegungen der Ketten wieder gelöst werden und trägt dann nichts zum weiteren Ausfällungsprozeß bei.

b) Es kann aber auch — durch die lang dauernde räumliche Nähe der Ketten in der engeren Umgebung der Haftstelle begünstigt — für die nächstliegende haftfähige Gruppe infolge der molekularen Schwingungen eine Situation eintreten, die zur Folge hat, daß sich in unmittelbarer Nähe der ersten Haftstelle eine zweite ausbildet, wobei das bisher an ihr vorhandene solvatisierende Lösungsmittel durch eine Gruppe der anderen Kette verdrängt wird. Wenn einmal zwei Haftstellen nebeneinander liegen, dann wird die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden Ketten infolge der Wärmebewegung wieder vollständig voneinander getrennt werden, wegen der angewachsenen Molkohäsion bereits verkleinert sein und man kann mit Bestimmtheit erwarten, daß sich bald eine dritte, vierte usw. Haftstelle in der Nachbarschaft der bisherigen bildet. Auf diese Weise wachsen durch einen kettenreaktionsartigen Vorgang die beiden biegsamen und in ständiger innerer Bewegung begriffenen Ketten

allmählich immer fester aneinander und bilden einen zunächst aus zwei Individuen bestehenden, sehr dünnen Kristalliten oder eine ganz kleine Micelle, die durch weiteres Hinzutreten neuer Ketten allmählich anwachsen und schließlich im Röntgenbild direkt beobachtet werden kann.

Durch dieses Aneinanderwachsen der Ketten und durch Bildung eines festgefügtten Kristalliten wird das früher an den einzelnen Fadenmolekülen vorhanden gewesene Lösungsmittel gewissermaßen von ihnen abgestreift und die entstehende Micelle fällt aus der Lösung aus. Man erhält Koagulation unter Freiwerden des vorher gebundenen Lösungsmittels.

Wenn aber an den einzelnen Ketten oder Kristalliten diejenigen Stellen, wo das Aneinanderhaften stattfindet, nicht benachbart liegen, sondern sich in größerer Entfernung befinden, dann beginnen bei zunehmender Desolvatation zwar auch die Teilchen aneinanderzuhaften, sie wachsen aber nicht Glied für Glied aneinander, sondern werden nur an bestimmten Stellen in gegenseitiger Berührung bleiben. Hierdurch entsteht ein fachwerkartiges Gerüst, das je nach der Zahl der Haftstellen und der Starrheit der Einzelbausteine eine gewisse — mäßige — Festigkeit besitzt und die Eigenschaft hat, große Mengen Lösungsmittel einzuschließen und zu immobilisieren. Jetzt wird die Flüssigkeit durch den Koagulationsprozeß nicht hinausgedrängt, sondern in noch größerem Umfang — allerdings mit schwächeren Kräften — von den gelösten Teilchen eingeschlossen und es entsteht eine elastische Flüssigkeit oder eine Gallerte. Die wenigen nur an den Kettenenden lokalisierten Haftstellen genügen zwar in ihrer Gesamtheit, um den Charakter der Flüssigkeit zu verändern oder den Eindruck eines hochelastischen Festkörpers zu erwecken, sind aber in vielen Fällen so schwach, daß z. B. bereits durch die Schwerkraft oder gelindes Rühren das ganze Fachwerk zerstört wird. Verfestigt sich das Fachwerk durch weiteres Aneinanderwachsen, dann wird neues Lösungsmittel frei und, als nunmehr nur kapillar festgehalten, durch die gleichzeitige Volumskontraktion ausgepreßt (Synärese).

Quantitative Versuche und Überlegungen hinsichtlich dieser beiden Extremfälle beim Koagulieren solvatisierter Sole stehen noch aus, es sei aber hier besonders auf die neuesten Beobachtungen von P. A. THIESSEN verwiesen, der an den Kriställchen der fettsauren Salze beim Auskristallisieren aus lipoiden bzw. hydrophilen Lösungsmitteln den Einfluß der verschiedenartigen Solvatation besonders durch Elektronenbeugung nachweisen konnte.

Literaturverzeichnis.

1. ADAIR, G. S.: Proc. roy. Soc. Lond. A **108**, 627; **109**, 292 (1925).
2. — Proc. roy. Soc. Lond. **120**, 573; **126**, 16 (1929).
3. — J. internat. Soc. Leather Trans. Chem. **143** (1933).
4. — and ROBINSON M. E.: J. of Physiol. **72** (1931).
5. BANCELIN: C. r. Acad. Sci. Paris **152**, 1582 (1911).

6. BIKERMANN: *Z. physik. Chem.* **151**, 129 (1930).
7. BILTZ, W. u. A. VEGESACK: *Z. physik. Chem.* **73**, 507 (1910).
8. — u. W. TRUTHE: *Z. physik. Chem.* **83**, 703 (1913).
9. BINGHAM, E. C.: *Fluidity and Plasticity*. New York 1929.
10. BLOCH, B. M. u. J. ERRERA: *Physik. Z.* **33**, 767 (1932).
11. DE BOER, J. H., C. J. DIPPEL: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 214 (1933).
12. BOSTRÖM: *Kolloidchem. Beih.* **26**, 449, 462 (1928).
13. BRAGG, W. H.: *J. chem. Soc. Lond.* **121**, 2766 (1922).
14. BRIGGS, D. R.: *J. physic. Chem.* **36**, 367 (1932).
15. BRUINS, H. R.: *Kolloid-Z.* **54**, 265, 272 (1931).
16. — *Kolloid-Z.* **57**, 152; **59**, 263 (1932).
17. BÜCHNER, E. H. and P. J. P. SAMUEL: *Trans. Faraday. Soc.* **29**, 32 (1933).
18. BUNGENBERG DE JONG, H. J. u. H. R. KRUYT: *Kolloid-Z.* **50**, 39 (1930).
19. BURGERS: First report on Viscosity and Plasticity. *Acad. Sci. Amsterdam* 1935.
20. BURK, N. F.: *J. of biol. Chem.* **98**, 353 (1932).
21. — and D. M. GREENBERG: *J. of biol. Chem.* **87**, 237 (1930).
22. BUZAGH, v.: *Naturwiss.* **18**, 444 (1930).
23. VAN CAMPEN, P.: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **50**, 915 (1931).
24. COHEN, E. u. BRUINS: *Z. physik. Chem.* **103**, 349, 404 (1923).
25. DANEŠ, VL. Z.: *Kolloid-Z.* **73**, 174 (1935).
26. DERJAGUIN, B.: *Z. Physik.* **84**, 657 (1933).
27. DOBRY, A.: *J. Chim. physique* **31**, 568 (1934).
28. DUCLAUX, J. et F. HIRATA: *J. Chim. physique* **28**, 537 (1931).
29. EGGERT, J. u. J. REITSTÄTTER: *Z. physik. Chem.* **123**, 363 (1926).
30. EINSTEIN, A.: *Ann. Physik* **34**, 591 (1911).
31. — *Ann. Physik* **19**, 289 (1906).
32. EIRICH, F. u. W. PAULI: *Kolloid-Z.* **67**, 186 (1934).
33. EIRICH, F. u. H. MARGARETHA: *Vortr. Hannover* **1934**.
34. — u. M. BUNZL, H. MARGARETHA: *Kolloid-Z.* **74**, 276 (1936).
35. — — — *Kolloid-Z.* **75**, 20 (1936).
36. EISENSCHITZ, R. u. B. RABINOWITSCH: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 2522 (1931).
37. ERRERA, J.: *J. Chim. physique* **29**, 577 (1932).
38. FIKENTSCHER u. H. MARK: *Kolloid-Z.* **49**, 135 (1929).
39. FISCHER, M. H. u. M. O. HOOKER: *Die lyophilen Kolloide*. Leipzig 1935.
40. FLUSIN: *Ann. Chim. physique* (8) **13**, 480 (1908).
41. FRANKEL, M.: *Kolloid-Z.* **45**, 355 (1928).
42. — *Biochem. Z.* **240**, 149 (1931).
43. FREUDENBERG, K.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 383 (1929).
44. — u. E. BRUCH: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 535 (1930).
45. FREUNDLICH, H.: *Kapillarchemie*. Leipzig 1932.
46. — *Thixotropie*. Paris 1935.
47. — and F. JULIUSBERGER: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 920 (1935).
48. — u. KROSS: *Kolloid-Z.* **52**, 37 (1930).
49. — and D. KRÜGER: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 906 (1935).
50. — u. SCHALEK: *Z. physik. Chem.* **108**, 153 (1924).
51. — u. SEIFRIZ: *Z. physik. Chem.* **104**, 233 (1923).
52. FRICKE, R. u. J. LÜCKE: *Z. Elektrochem.* **36**, 309 (1930).
53. FÜRTH, R.: *Z. Physik* **79**, 275 (1932).
54. GANS, R.: *Ann. Physik* **4**, 87, 935 (1928); **5**, 3, 429 (1929).
55. GAUBERT, P.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **200**, 304 (1935).
56. GERNGROSS, O. TRIANGI u. P. KOEPPE: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **63**, 1603 (1930).
57. — u. W. Deseke: *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **66**, 1810 (1933).

58. GERNGROSS, O., K. HERRMANN u. R. LINDEMANN: *Kolloid-Z.* **60**, 276 (1932).
59. GLÜCKMANN, S.: *Kolloid-Z.* **1936**, 76, 84.
60. GORTNER: Diskussion meeting der *Trans. Faraday Soc.* **1934**.
61. GREENBERG, D. M. and M. M.: *J. gen. Physiol.* **16**, 559 (1933).
62. GUTH, E. u. H. MARK: *Mh. Chem.* **65**, 93 (1934).
63. — *Kolloid-Z.* **74**, 147 (1936); **75** 15 (1936).
64. — u. R. SIMHA: *Kolloid-Z.* **74**, 266 (1936).
65. — u. S. ROGOWIN: Über die Löslichkeit und Quellung der Zellulose und Derivate, 1936.
66. — — *Ind. Engng. Chem.* **1936**.
67. HALLER, W.: *Kolloid-Z.* **49**, 74 (1929).
68. — *Kolloid-Z.* **56**, 172 (1931).
69. — *Kolloid-Z.* **56**, 257 (1931).
70. — u. ORTLOFF: *Kolloid-Z.* **59**, 137 (1932).
71. HARDY, W. B.: *Philos. Trans. roy. Soc. Lond. A* **230**, I (1931).
72. HATSCHKE, E.: *Kolloid-Z.* **13**, 88 (1913).
73. — u. JANE: *Kolloid-Z.* **39**, 300 (1926); **41**, II (1927).
74. — *Trans. Faraday Soc.* **32**, 787 (1936).
75. HAUSER, E. A.: *Kolloid-Z.* **48**, 57 (1929).
76. HERZOG, R. O.: *Z. physik. Chem. A* **172**, 239 (1935).
77. — u. R. GAEBEL: *Kolloid-Z.* **39**, 252.
78. — u. W. KRÜGER: *Kolloid-Z.* **1926** 39, 250.
79. — — *J. physic. Chem.* **33**, 179 (1929).
80. — u. H. KUDAR: *Z. physik. Chem. A* **167**, 343 (1933).
81. — u. B. LANGE: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **62**, 491 (1929).
82. — u. K. WEISSENBERG: *Kolloid-Z.* **46**, 277 (1928).
83. HESS, K., u. TROGUS: *Z. physik. Chem. B* **5**, 161 (1929); **12**, 268, 1557 (1931).
84. — u. M. ULMANN: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 2131 (1934).
85. — W. WELTZIN u. E. HESSMER: *Liebigs Ann.* **435**, I (1924).
86. HESS, W. R.: *Pflügers Arch.* **162**, 187 (1915).
87. HEYMANN, E.: *Kolloid-Z.* **66**, 229, 358 (1934).
88. — *Trans. Faraday Soc.* **31**, 846 (1935); **32**, 462 (1936).
89. HIGHFIELD: *Z. physik. Chem.* **124**, 245 (1926).
90. — *Trans. Faraday Soc.* **22**, 57 (1926).
91. HILDEBRAND, J. H.: *Solubility*. New York 1936.
92. HILL, A. V.: *Proc. roy. Soc. Lond. B* **106**, 477 (1930).
93. HOCK, L.: *Kolloid-Z.* **51**, 190 (1930).
94. HOFFMANN: *Diss.* Berlin 1926.
95. HOUGHTON: *Proc. physiol. Soc. Lond.* **35**, 39 (1923).
96. HÜCKEL, W., K. KUMETAT, W. PREUSS: *Liebigs Ann.* **517**, 229 (1935); **518**, 184 (1935).
97. JANDER, G. u. K. F. WEITENDORF: *Z. angew. Chem.* **47**, 197 (1934).
98. JEFFERY: *Proc. roy. Soc.* **112**, 161, (1913).
99. JULIUSBURGER, F. and A. PIRQUET: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 445 (1936).
100. KALLMANN, H. u. M. WILLSTÄTTER: *Naturwiss.* **20**, 952 (1932).
101. KATZ, J. R.: *Kolloidchem. Beih.* **9**, I (1917).
102. — *Erg. exakt. Naturwiss.* **3**, 316 (1924); **4**, 154 (1925); s. auch Abschn. Quellung K. S. *Chemie der Zelle und ihrer Begleiter*. Leipzig 1928.
103. — et DERKSEN: *Rec. Trav. Pays-Bas* **50**, 725, 438 (1932).
104. KISTLER, G. S.: *J. amer. chem. Soc.* **58**, 901 (1936).
105. — *J. physic. Chem.* **35**, 815 (1931).
106. KOLKMEYER, N. H. and J. C. L. FAVEJEE: *Nature (Lond.)* **132**, 602 (1933).

107. KRAEMER, E. O. and G. R. SEARS: *J. Rheol.* **2**, 292 (1932).
108. — — *J. Rheol.* **1**, 231 (1930).
109. and WILLIAMSON: *J. Rheol.* **1**, 76 (1929).
110. KRATKY, O. u. G. SAITO: *Cellulosechemie* **16**, 85 (1935).
111. KRISHNAMURTI, K.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **129**, 490 (1930).
112. KRISHNAN, R. S.: *Proc. Ind. Acad. Sci.* **1**, 717 (1935).
113. KROEPELIN, H. u. W. BRUMSHAGEN: *Kolloid-Z.* **47**, 294 (1926).
114. — *Z. physik. Chem. A* **149**, 291 (1930).
115. KRÜGER, D. u. H. GRUNSKY: *Z. physik. Chem. A* **170**, 161 (1934).
116. — — *Z. physik. Chem. A* **150**, 115 (1930).
117. KRUYT, H. R.: *Kolloid-Z.* **33**, 338 (1922).
118. KRUYT, H. R. et BUNGENBERG DE JONG: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **42**, 1 (1923).
119. — u. J. R. DE JONG: *Kolloidchem. Beih.* **28**, 1 (1928).
120. — u. J. R. DE JONG: *Kolloidchem. Beih.* **40**, 55 (1934).
121. — u. LIER: *Kolloidchem. Beih.* **28**, 407 (1928).
122. KUHN, A.: *Kolloid-Z.* **35**, 283 (1924).
123. KUHN, W.: *Kolloid-Z.* **68**, 2 (1934).
124. LAAR, VAN: *Arch. Mus. Taylor* **6**, 327 (1900).
125. LANGMUIR: *J. amer. chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
126. LAWRENCE, A. S. C.: *Disk. meeting Faraday Soc.* 1934. — *Trans. Faraday Soc.* **31**, 189 (1935).
127. LIEPATOFF, S. M. u. S. PREOBRAGENSKAJA: *Kolloid-Z.* **69**, 172 (1934).
128. MARDLES, E. W. J.: *Trans. Faraday Soc.* **18**, 318 (1923).
129. — *Kolloid-Z.* **49**, 4, 11 (1929).
130. — *J. chem. Soc. Lond.* **123**, 1951 (1935).
131. MARINESCO, N.: *J. Chim. physique* **28**, 51 (1931).
132. — *Kolloid-Z.* **58**, 285 (1932).
133. MARK, H.: *Physik und Chemie der Zellulose*, S. 88, 89. Berlin: Julius Springer 1932.
134. MATHIEU, M.: *Trans. Faraday Soc.* **29**, 122 (1933).
135. — *Chim. et Ind.* **31**, 4, 792 (1934).
136. — *La Topochemie de la Nitrocellulose*. Paris 1936.
137. MCBAIN: *J. physic. Chem.* **30**, 239, (1926).
138. — HARVEY and SMITH: *J. physic. Chem.* **30**, 312 (1926).
139. — and LAING: *J. chem. Soc. Lond.* **117**, 1506 (1920).
140. — J. W. and T. H. LIU: *J. amer. chem. Soc.* **53**, 59 (1931).
141. — and C. S. SALMON: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **97**, 44 (1920).
142. — — *J. amer. chem. Soc.* **42**, 426 (1920).
143. MEISENHEIM, J. u. O. DORNER: *Liebigs Ann.* **482**, 130 (1930).
144. MEYER, K. u. H. MARK: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **61**, 1929 (1928).
145. — — *Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe*. Leipzig 1930.
146. MEYER, MARK, STAUDINGER: *Diskussion Bunsentag*, 1934. *Z. Elektrochem.* **40**, 448 (1934).
147. — K. et LÜHDEMANN, R.: *Helvet. chim. Acta* **18**, 307 (1935).
148. MICHAUD, F.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **174**, 1282 (1922).
149. MORAN, T.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **112**, 130 (1930); *B* **107**, 182 (1930).
150. — *Proc. roy. Soc. Lond.* **135**, 411 (1932). — *Kolloid-Z.* **59**, 217 (1932).
151. NERNST, W.: *Theor. Chem. Stuttgart*.
152. NEVILLE, H. A. et. G. R. THEIS: *Coll. Symp.* **7**, 41 (1930).
153. NEWTON, R. u. R. A. GORTNER: *Bot. Gaz.* **47**, 442 (1922).
154. NORTHROP, J. N.: *J. gen. Physiol.* **10**, 883 (1927).
155. — and M. L. ANSON: *J. gen. Physiol.* **12**, 543 (1929).
156. OBOGI, R. u. E. BRODA: *Kolloid-Z.* **69**, 172 (1934).
157. ODEN, S.: *Nova acta reg. Soc. Sci. Uppsala* (4) **3**, Nr 4 (1913).

158. ODEN, S.: Z. physik. Chem. **80**, 709 (1912).
159. OEHOLM: Medd. Nobelinst. **2**, Nr 23 (1912).
160. OSEEN, C. W.: Neuere Methoden und Ergebnisse in der Hydrodynamik. Leipzig 1927.
161. OSTWALD, Wo.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden: Theodor Steinkopff 1927.
162. — Kolloid-Z. **46**, 259 (1928).
163. — Kolloid-Z. **36**, 99 (1925).
164. — Z. physik. Chem. **111**, 62 (1924).
165. — Kolloidchem. Beih. **32**, 24 (1930).
166. — Kolloid-Z. **51**, 273, 361 (1930).
167. — Z. physik. Chem. **159**, 375, 390 (1932).
168. — u. Mitarbeiter (Dielektrizitätskonstante, Polarisierbarkeit usw. in Kolloiden): Mitt. 1—14 Kolloid-Z. **46—72** (1928—1935).
169. — Kolloid-Z. **67**, 211 (1934).
170. — u. H. MALSS: Kolloid-Z. **63**, 61 (1933).
171. PAULI, Wo. u. FERNAU: Kolloid-Z. **20**, 20 (1917).
172. — u. P. FENT: Kolloid-Z. **67**, 288 (1934).
173. PESKOFF, N., S. AVERBUCH: Kolloid-Z. **73**, 182 (1935).
174. PHILIPPOFF, W.: Physik. Z. **35**, 900 (1934).
175. — Kolloid-Z. **71**, 1 (1935). — Z. physik. Chem. B **31**, 237 (1936).
176. — Kolloid-Z. **75**, 142 (1936).
177. PICHOT, M.: J. Physique et Radium (7) **3**, 206 (1932).
178. POOLE: Trans. Faraday Soc. **22**, 82 (1926).
179. PRINGSHEIM, H. u. P. MEYERSONN: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1709 (1927).
180. PRZIBRAM, K.: Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **122**, (1913).
181. — Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **121** (1912).
182. RABINOWITSCH, B.: Z. physik. Chem. A **145**, 1 (1929).
183. — Z. physik. Chem. A **145**, 1 (1929).
184. REINER, M.: Kolloid-Z. **39**, 80, 314, 383 (1926).
185. — Kolloid-Z. **50**, 199 (1930); **54**, 175 (1931).
186. RICHARDSON, E. G.: Physics **6**, 273 (1935).
187. — and E. TYLER: Proc. physiol. Soc **45**, 142 (1933).
188. ROGOWIN, S. u. GLASMANN: Kolloid-Z. **76**, 210 (1936).
189. ROSSEM, VAN u. LOTICHIUS: Kautschuk **5**, 2 (1929).
190. ROTHMUND, V.: Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907.
191. SAKUR, O.: Z. physik. Chem. A **70**, 477 (1910).
192. SAKURADA, I.: Kolloid-Z. **64**, 195 (1933).
193. — u. S. LEE: Kolloid-Z. **71**, 94 (1935).
194. — and SUZUKI: J. Soc. chem. Jap. **34**, 490 (1932).
195. SCHULZ, G. V.: Z. physik. Chem. **158**, 237 (1932).
196. — Z. physik. Chem. **160**, 409; **161**, 441 (1932); **176**, 317 (1936).
197. SHEPPARD, S. E.: J. Rheol. **1**, 471 (1932).
198. — CARVER and HOUK: Coll. Symp. Monogr. **5**, 243 (1927).
199. — ELLIOT and SWEET: Trans. Faraday Soc. **19**, 261 (1923).
200. — HOUK: J. Rheol. **1**, 20 (1929).
201. SIMHA, R.: Kolloid-Z. **76**, 16 (1936).
202. SÖRENSEN, S. P. L.: Hoppe-Seylers Z. **103**, 15 (1918); **106**, 1 (1919).
203. — Kolloid-Z. **53**, 102, 170, 306 (1930).
204. — M. u. S. P. L.: Biochem. Z. **16**, 258 (1933).
205. STAMBERGER, P.: J. chem. Soc. Lond. **1928**, 2318.
206. — u. C. M. BLOW: Kolloid-Z. **53**, 90 (1930).

207. STAMBERGER, P. u. BLOW: Kolloid-Z. **51**, 376 (1930).
208. — — Kautschuk **6**, 22 (1930).
209. STAUDINGER, H.: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932.
210. — Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 474 (1935).
211. — u. FREY: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2909 (1929).
212. — u. W. HEUER: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2933 (1929); — Z. physik. Chem. **171**, 129 (1934).
213. — u. G. V. SCHULZ: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).
214. — u. F. STAIGER: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 707 (1935).
215. STERN, O.: Z. physik. Chem. **81**, 441 (1913).
216. STIMSON, M. and G. B. JEFFERY: Proc. roy. Soc. Lond. A **111**, 110 (1926).
217. SVEDBERG, THE: J. amer. chem. Soc. **46**, 2673 (1926).
218. — J. Physique et Radium (7) **2**, 227 (1931).
219. — and F. F. HEYROTH: J. amer. chem. Soc. **51**, 539 (1929).
220. — and B. SJÖGREN: J. amer. chem. Soc. **50**, 3318 (1928).
221. SZEGVARI, A.: Kolloid-Z. **34**, 34 (1923).
222. — Z. physik. Chem. **108**, 175 (1924).
223. THIESSEN, P. A.: Z. physik. Chem. A **156**, 457 (1931).
224. — u. E. EHRLICH: Z. physik. Chem. A **165**, 453, 464 (1933).
225. — u. R. SPYCHALSKI: Z. physik. Chem. A **156**, 435 (1931).
226. — u. E. TRIEBEL: Z. physik. Chem. A **156**, 309 (1931).
227. TISELIUS u. GROSS: Kolloid-Z. **66**, 11 (1934).
228. TRILLAT, J. J.: Ann. Physique (10) **6**, 5 (1926). — C. r. Acad. Sci. Paris **187**, 168 (1928); **188**, 555 (1929).
229. — Rev. gen. Coll. **6**, 89 (1928).
230. ULMANN, M.: Z. physik. Chem. A **156**, 419 (1931); **164**, 318 (1933).
231. — Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 134, 1217 (1934).
232. — Molekulargrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe. Dresden: Theodor Steinkopff 1936.
233. — u. K. HESS: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 495 (1933).
234. VALKO, E.: Trans. Faraday Soc. **31**, Nr 1 (1935).
235. WALDEN, P.: Z. physik. Chem. A **94**, 295 (1920).
236. WEBER, H. H.: Biochem. Z. **218**, 1 (1930).
237. — u. NACHMANNSOHN: Biochem. Z. **204**, 220 (1929).
238. — u. H. VESMOLT: Biochem. Z. **234**, 62 (1931).
239. WOLAROWITSCH, M. P., KULAKOFF u. ROMANSKY: Kolloid-Z. **71**, 26 (1935).
240. WILSDON, B. H., BONELL and NOTTAGE: Trans. Faraday Soc. **31**, 1304 (1935).
241. ZSIGMONDY, R.: Kolloidchemie. Leipzig 1925.
242. — u. BACHMANN: Kolloid-Z. **11**, 145 (1912).

Atomreaktionen.

Von **K. H. GEIB**, Leipzig.

Mit 12 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeiner Teil	44
I. Einleitung	44
II. Möglichkeiten der Erzeugung von Atomen	45
A. Thermische Dissoziation im Gleichgewicht	45
B. Thermische Reaktionen	46
C. Photochemischer Zerfall	46
D. Zerlegung durch Gasentladung	47
III. Nachweis von Atomen	49
IV. Allgemeine Betrachtungen über Atomreaktionen	51
A. Reaktionskinetische Behandlung	51
B. Der Rekombinationsvorgang	53
C. Anlagerungsreaktionen	54
D. Austauschreaktionen	55
V. Einige experimentelle Anordnungen zur Untersuchung von Atomreaktionen	57
Versuchsergebnisse und ihre Diskussion	59
VI. Wasserstoffatome	59
A. Rekombination	59
B. Austauschreaktionen	60
C. Reaktionen von H-Atomen mit O ₂ und Gemischen von O ₂ und H ₂	70
D. Anlagerungsreaktionen	77
VII. Sauerstoffatome	80
A. Rekombination und Ozonbildung	80
B. Austauschreaktionen	80
C. Anlagerungsreaktionen mit O-Atomen	86
VIII. N-Atome	87
IX. Na-Atome	88
X. Reaktionen der Halogenatome	90
Literaturverzeichnis	102

Allgemeiner Teil.

I. Einleitung.

Die stofflichen Veränderungen, von denen uns die allgemeine Experimentalchemie meist nur die summarischen Ergebnisse übermittelt, sind im allgemeinen recht verwickelter Natur, so daß die Erforschung der Feinheiten selbst von ganz einfach erscheinenden chemischen Um-

sätzen bedeutende wissenschaftliche Arbeit erfordert. Es hat sich dabei herausgestellt, daß chemische Umsetzungen sich häufig auf nicht vorauszu sehenden „Umwegen“ über Zwischenprodukte vollziehen; in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Verbrennungsreaktionen, war es noch nicht möglich, die einzelnen Teilreaktionen festzustellen. Oft hat man festgestellt, daß als Zwischenprodukte Atome auftreten und daß diese die auf den Umwegen erzielten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten herbeiführen.

Der erste Fall, bei dem man sich genauere Vorstellungen über einen derartigen Reaktionsverlauf machte, war die Chlorknallgasreaktion, bei der man zu erklären hatte, daß kleine Lichtmengen einen sehr großen chemischen Effekt hervorriefen. Die NERNSTSCHE Deutung einer Kettenreaktion mit Chlor- und Wasserstoffatomen als reaktionsübermittelnde Zwischenprodukte ist seither von vielen Untersuchern bestätigt worden. Von zahlreichen anderen Reaktionen machen wir uns heute ein ähnliches Bild, und hinter die Geheimnisse noch mancher ungeklärten Reaktion wird man kommen, wenn man zu ihrer Aufklärung die Ergebnisse heranzieht, die uns das Studium einzelner aus einer schwer zu übersehenden Reaktionsfolge herausgelöster Atomreaktionen liefert. Unsere Kenntnisse über Atomreaktionen haben sich in den letzten 10 Jahren derart erweitert, daß eine Übersicht wünschenswert erscheint.

Atomreaktionen sind prinzipiell weder an bestimmte Elemente noch an irgendeinen Zustand gebunden. Gut gesicherte Versuchsergebnisse liegen indessen nur vor über Reaktionen der H-, O-, N-, Na-, (K-) und der Halogenatome, und fast ausschließlich handelt es sich dabei um Gasreaktionen.

II. Möglichkeiten der Erzeugung von Atomen.

A. Thermische Dissoziation im Gleichgewicht.

Abgesehen von den in diesem Zusammenhang als reaktionsunfähig anzusehenden Edelgasen befinden sich Quecksilber und die Alkalimetalle schon vollständig oder in beträchtlichem Ausmaß in atomarer Verteilung, sobald man sie nur in den gasförmigen Zustand überführt; aber auch alle anderen Elemente sind in atomarem Zustand zu erhalten, wenn man sie nur hinreichend hohen Temperaturen aussetzt. Die im thermischen Gleichgewicht sich einstellende Atomkonzentration läßt sich nach thermodynamischen wie statistischen Ansätzen berechnen, wenn die dazu erforderlichen Daten bekannt sind. Der Zerfall eines Moleküls in die Atome geht in erster Näherung bei um so niederen Temperaturen vor sich, je geringer die Dissoziationswärme ist.

Die folgende Tabelle zeigt für verschiedene zweiatomige Moleküle, bei welchen Temperaturen bei einem Druck von 1 mm Hg 1%, 10⁻²%, 10⁻⁴% der Substanzmenge in die Atome dissoziiert ist (Partialdruck der Atome 0,02 mm Hg usw.). Bei den aus zwei verschiedenen Atomen zusammengesetzten Molekülen ist dabei angenommen, daß die Atomkonzentration fixiert wurde und keine weitere Reaktion eintritt (bzw., daß das ganze System sich im Gleichgewicht befindet).

Tabelle 1. Dissoziationszweiatomiger Moleküle.

Bei 1 mm Hg beträgt der Dissoziationsgrad:		10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
bzw. K_p für gleichatomige Moleküle:		10 ^{-6,28} at.	10 ^{-10,28} at.	10 ^{-14,28} at.
bzw. K_p für ungleichatomige Moleküle:		10 ^{-6,88} at.	10 ^{-10,88} at.	10 ^{-14,88} at.
	Dissoziations- wärme [vgl. (116)]			
K ₂	11,8 Kcal	270° abs.		
Na ₂	17,0 „	390° „	280° abs.	
Li ₂	26,7 „	590° „	420° „	330° abs.
{J ₂	35,2 „	680° „	510° „	410° „
{J ₂ exp.* (11)		700° „	510° „	405° „
{Br ₂	45,2 „	850° „	640° „	510° „
{Br ₂ exp.* (10)		910° „	675° „	540° „
Cl ₂	56,9 „	1040° „	800° „	640° „
HJ	70 „	1310° „	975° „	780° „
HBr	86,7 „	1590° „	1200° „	965° „
HCl	101,5 „ (7)	1830° „	1380° „	1115° „
H ₂	102,7 „ (7)	1910° „	1425° „	1140° „
D ₂	104,6 „ (7)	1920° „	1440° „	1160° „
S ₂	102,6 „	1930° „	1430° „	1140° „
O ₂	117,4 „	2000° „	1530° „	1240° „
P ₂	115 „	2200° „	1620° „	1260° „
NO	122,5 „	2100° „	1600° „	1290° „
CO	160 (?) „ (106)	2580° „	1990° „	1620° „
N ₂	170 „	2850° „	2200° „	1800° „

B. Thermische Reaktionen.

Auf thermischem Wege können außer in Gleichgewichtszuständen auch bei chemischen Reaktionen Atome gebildet werden. Gut gesicherte Beispiele dafür sind der thermische Zerfall von Ozon (108a), N₂O, F₂O (109), C₂H₄J₂ (2) und von Alkyljodiden (88); es gehört hierzu auch die unter anderem bei zahlreichen Kettenreaktionen beobachtete Entstehung einer Atomart durch Umsetzung eines Moleküls mit einer anderen Atomart. Halogenatome kann man auf diese Weise bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen unter wohl definierten Bedingungen durch Umsetzung des Halogens mit Natriumdampf erzeugen (94).

Lange bekannt ist die Wirksamkeit von Wasserstoff, der „in statu nascenti“ bei Umsetzungen von Metallen mit Säuren entsteht.

C. Photochemischer Zerfall.

Jedes Molekül kann durch Bestrahlung in die Atome zerlegt werden. Die Technik der photochemischen Erzeugung von Atomen ist jedoch geknüpft an das Vorhandensein einer geeigneten Lichtquelle. Im allgemeinen ist die zur photochemischen Dissoziation erforderliche Lichtenergie wesentlich größer als die Dissoziationswärme, da häufig eines der entstehenden Atome im angeregten Zustand entsteht¹.

* Berechnet nach Experimenten zwischen 1000° und 1500° abs.

¹ Ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit angeregter und normaler Atome macht sich bei den Experimenten meist nicht bemerkbar, offenbar weil die Anregungsenergie schon vor dem Eintreten einer Reaktion bei Stößen abgegeben wird.

Die folgende kurze Aufstellung zeigt, unterhalb welcher Wellenlängen bei einigen zweiatomigen Molekülen ein starkes, kontinuierliches Absorptionsgebiet beginnt, welches einem Zerfall in die Atome entspricht.

Tabelle 2.

	J ₂	Br ₂	Cl ₂	F ₂	O ₂	N ₂	H ₂
Å	5000	51000	4800	~4000 (4450?)	1750	~1200	850

Der Zerfall in die Atome kann aber, wie dies bei den Halogenen erwiesen ist, auch bereits durch Licht des Bandengebietes veranlaßt werden. Das durch die Lichtaufnahme angeregte Molekül kann dann bei einem darauffolgenden geeigneten Stoß in die Atome zerfallen. Daß dieser Prozeß bei J₂ mit einer von 1 nicht sehr verschiedenen Ausbeute verläuft, wenn das Molekül nur über die Dissoziationsenergie hinaus angeregt ist, wurde kürzlich von RABINOWITSCH und WOOD (100) gezeigt. In anderen Fällen scheint die Energie des Stoßes die Ausbeute zu bestimmen, auch wenn die Anregungsenergie größer als die Dissoziationsenergie ist (74, 14a).

Als Lichtquellen für das Ultraviolett sind für photochemische Reaktionen verwandt worden die Quecksilberlampe (bis 1849 Å), der Kohlelichtbogen (bis ~2200 Å), das Wasserstoffkontinuum (bis ~1500 Å), das Funkenlicht verschiedener Metalle (Al ~1700 Å, Zn ~2000 Å), die Xenonlampe (1469 und 1291 Å) (63, 68). Geeignete Anordnungen sind in der Literatur häufig beschrieben.

Die photochemische Erzeugung von H-Atomen ist durch Sensibilisation mit Quecksilber leicht möglich. Ein durch Absorption der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å angeregtes Quecksilberatom im ³P-Zustand kann bei einem Stoß („zweiter Art“) mit einem Wasserstoffmolekül seine Energie auf dieses übertragen und dadurch (vielleicht über eine Zwischenbildung von HgH) dessen Zerlegung in die Atome herbeiführen.

D. Zerlegung durch die Gasentladung.

Die Gasentladung (Glimmentladung) ist bisher das einzige Hilfsmittel, das uns in den Stand setzt, bei niederen Temperaturen Moleküle bis zu 100% in die Atome zu zerlegen. Der Prozeß, durch den die Atome entstehen, ist der unelastische Zusammenstoß eines schnell bewegten Elektrons oder Ions mit einem neutralen oder ionisierten Molekül.

Zur Erzielung hoher Atomkonzentrationen arbeitet man bei Drucken von 1 mm Hg (19) und weniger, bei denen die homogene Rekombination wegen der geringen Zahl der Dreierstöße langsam ist. Die mittlere Lebensdauer der Atome ist dann etwa 1 Sek., wenn keine Rekombination an der Wand stattfindet.

Bei Wasserstoff und Sauerstoff ist die Erzeugung der Atome sehr einfach: ein dosierter Strom des Gases tritt in das mit Gleich- oder Wechselstrom von 3—5000 Volt bei Stromstärken von einigen 100 mA. betriebenen Entladungsrohr ein und wird aus diesem mit möglichst großer Geschwindigkeit abgepumpt.

Eine Form des Entladungsrohres, die sich wegen der leichten Reinigungsmöglichkeit sehr bewährt hat, zeigt die Abb. 1.

Zur Erzeugung von H-Atomen in hoher Konzentration ist es nötig, die katalytische Wirksamkeit der Glaswand für die Atomrekombination auszuschalten (s. unter H-Atomrekombination, S. 60).

Wendet man die gleiche Anordnung bei Stickstoff [vgl. auch (80)] an, so erhält man N-Atome nur in recht geringer Konzentration (um 1% bei Anwendung von Wechselstrom), neben metastabilen Stickstoffmolekülen. Wie von WREDE (138) sowie BAY und STEINER (120) gezeigt wurde, können hohe Ausbeuten an N-Atomen nur erhalten werden, wenn die Entladung in sehr energiereichen kurz dauernden Stößen (über einen kondensierten Funken) erfolgt (Abb. 2). Mit einer derartigen Anordnung konnte WREDE mit einer Gleichspannung von 10000 Volt, einer Kapazität von $1 \mu\text{F}$ (oder 5000 Volt $2,5 \mu\text{F}$) bei nur 5 Stromstößen pro Sekunde in Stickstoff von etwa 0,5 mm Hg Druck eine mittlere Atomkonzentration von 30–40% nachweisen (Diffusionsspaltmethode).

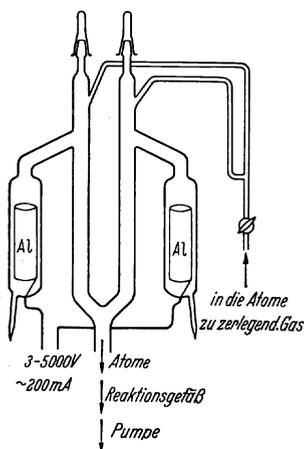


Abb. 1. Entladungsrohr.

Die Anwendung von Metallelektroden zur Erzeugung einer Entladung ist lästig, wenn es sich darum handelt, Halogenatome herzustellen. Eine elektrodenlose Anordnung, wie sie etwa von RODEBUSH und KLINGELHÖFFER (103) zur Erzeugung der Cl-Atome angewandt wurde, ist dann vorzuziehen. Die Abb. 3 gibt die von diesen Autoren verwandte Anordnung wieder. Eine mit hochgespanntem Wechselstrom (25000 Volt) betriebene kondensierte Funkenentladung wird durch eine in der Mitte geerdete, eng über einen Glaskolben von 200 ccm gewickelte Spule von 10 Windungen geleitet. Aus Untersuchungen von RODEBUSH und WAHL (102) über die Wasserstoffsperoxydbildung unter Anwendung der gleichen Entladung durch Wasserdampf geht hervor, daß sicher 50% des durchströmenden Gases dabei zerlegt wurde. Bei Chlor wurde ein Dissoziationsgrad von 20% (gemessen mit einem im Vergleich zur freien Weglänge reichlich weiten Diffusionsspalt) erzielt, was einem Volumenprozentgehalt an Atomen von 33% entspricht.

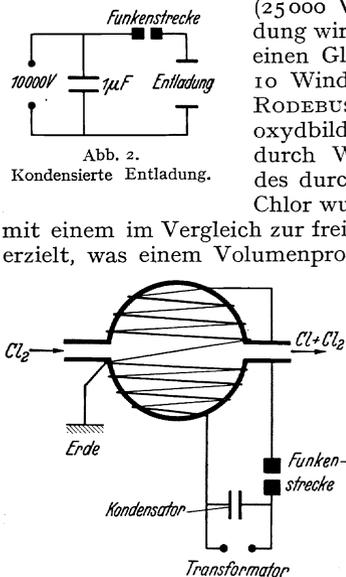


Abb. 3. Elektrodenlose Entladung.

Als geeignetes Verfahren zur Untersuchung von Atomreaktionen in Lösungen erweist es sich nach HARTECK und ROEDER (69), den zum Durchleiten des Gasstromes durch die Lösung erforderlichen höheren Druck (20 mm Hg) durch ein Edelgas (Neon) als Trägergas herzustellen. In dem Edelgas läßt sich auch bei diesem Druck noch leicht eine Glimmentladung erzeugen. Wird H_2 , O_2 oder N_2 zu der Edelgasentladung zugesetzt, so werden diese Gase dabei in Atome zerlegt.

Daß die Ausbeute an Atomen dabei recht gut ist, konnte daraus entnommen werden, daß z. B. ein geringer Zusatz von Wasserstoff zur Neonentladung die Emission des Neonlichtes fast vollständig zurückdrängte und fast ausschließlich die BALMER-Linien des H-Atoms ausgestrahlt wurden.

III. Nachweis von Atomen.

Das Vorhandensein von Atomen läßt sich zwar mit einiger Sicherheit, jedoch selten zwingend schon auf rein chemischem Wege an Hand der auftretenden Reaktionen erschließen; den sicheren Nachweis brachte häufig erst die spektroskopische Untersuchung.

Bei zahlreichen Reaktionen ist ein indirektes Kennzeichen für die Beteiligung von Atomen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Quadratwurzel der Molekülkonzentration oder der Lichtintensität.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist ja im *thermischen* Gleichgewicht die Konzentration der Atome

$$[A] = \sqrt{[A_2] \cdot \text{Gleichgewichtskonstante}},$$

und berechnet man die (stationäre) Atomkonzentration, die sich bei der *Belichtung* eines zweiatomigen Moleküls etwa von Br_2 einstellt, aus der Bildungsgeschwindigkeit und Verbrauchsgeschwindigkeit (Dreierstoßrekombination), so erhält man, da im stationären Zustand beide einander gleich sind:

$$K_1 [\text{Br}_2] \cdot I = K_2 [\text{Br}]^2 \cdot [\text{Br}_2]$$

Zur Photodissoziation führende Zur Rekombination führende
„Zusammenstöße“ von Br_2 mit Dreierstöße $\text{Br} + \text{Br} + \text{Br}_2$
Lichtquanten

und daraus

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{K_1}{K_2} \cdot \sqrt{I}}.$$

Umgekehrt kann man aus dem Fehlen einer derartigen Abhängigkeit von der Lichtintensität nicht die Beteiligung von Atomen an der betreffenden Reaktion ausschließen. Denn diese werden häufig durch andere Reaktionen als die Dreierstoßrekombination, etwa der Art $\text{Br} + X \rightarrow \text{Br}X$, verbraucht (z. B. bei der Wandrekombination).

Mit erheblich größeren Unsicherheiten ist die quantitative Erfassung der Atome verbunden, wenn auch eine untere Grenze oft aus dem Ausmaß chemischer Umsetzungen ermittelt werden kann. Ist die Atomkonzentration von derselben Größenordnung wie die der Moleküle, so kann man bei niederen Drucken befriedigend genaue Resultate mit der von WREDE (137) sowie HARTECK (64) angegebenen Diffusionsspaltmethode erhalten.

Dabei wird das zu untersuchende Gemisch von Molekülen und Atomen an einem Spalt bzw. einer Kapillaren vorbeigeleitet, deren Weite kleiner als die mittlere freie Weglänge ist. Bei einem Druck von 1 mm Hg muß die Spaltweite also für Wasserstoff etwa $\frac{1}{20}$ mm sein. Es geht dann der Ausgleich der Drucke auf beiden Seiten der Kapillaren nur durch Diffusion vor sich. Auf der einen Seite des Spaltes befinden sich Atome und Moleküle, auf der anderen Seite ist die Atomkonzentration Null, da die dort schnell evtl. an einem Platindraht rekombinierenden Atome durch Nachlieferung nicht ergänzt werden, wie dies in dem atomhaltigen Strom auf der anderen Seite der Fall ist. Auf der atomfreien Seite stellt sich dann ein niedriger Druck ein wie auf der atomhaltigen, da zwar die Atome $\sqrt{2}$ -mal so schnell sind wie die Moleküle, aber die Moleküle die doppelte Masse haben. Haben wir auf der einen Seite

100% Atome, so ist der Druck im stationären Zustand dann auf der atomfreien Seite $\sqrt{2}/2$ so groß wie auf der atomhaltigen. Aus der gemessenen Druckdifferenz ergibt sich dann der Volumprozentgehalt n an Atomen aus der Beziehung

$$n = \frac{100(p_1 - p_2)}{p_1(1 - 0,5\sqrt{2})} \quad \begin{array}{l} p_1 \text{ Druck auf der atomhaltigen Seite} \\ p_2 \text{ Druck auf der atomfreien Seite} \end{array}$$

Die Druckmessung geschieht dabei am vorteilhaftesten mit einer Wärmeleitfähigkeitsanordnung, da andere Manometer (MACLEOD) so große Volumina haben, daß der Druckausgleich zu lange Zeit erfordert.

Die Anwendung der Methode ist im praktischen Gebrauch beschränkt und eigentlich nur auf die Messung von H-Atomkonzentrationen bei Drucken unter 1 mm Hg und bei Ausschluß von Fremdgasen mit Vorteil anwendbar. Beim Arbeiten mit N- und O-Atomen ergeben sich wesentlich längere Zeiten für den Druckausgleich, da die freien Weglängen und somit die anzuwendende Spaltweite kleiner sind als für Wasserstoff. Die Einstelldauer wird dadurch sowie durch die geringere Diffusionsgeschwindigkeit etwa 10mal so groß wie beim Arbeiten mit H-Atomen. Es ist daher erklärlich, daß diese Methode bei N- und O-Atomen für Untersuchungen über Atomreaktionen selten Anwendung fand. Im Fall der H-Atome aber konnte diese Methode gerade der Ausgangspunkt sein einer weiteren Methode, deren Anwendungsmöglichkeit wesentlich geringeren experimentellen Beschränkungen unterworfen ist.

Die Spaltmethode wurde angewandt, um die Geschwindigkeit der Reaktion $H + H_2 \text{ para} = H_2 \text{ normal} + H$ und ihre Temperaturabhängigkeit recht genau zu bestimmen (54). Man kann nun umgekehrt die Kenntnis der Geschwindigkeit dieser Reaktion dazu benutzen, aus dem Ausmaß der Umwandlung von zugesetztem Parawasserstoff selbst beliebig geringe H-Atomkonzentrationen bei irgendeiner (etwa photochemischen) Reaktion zu ermitteln.

Die aus Gasentladungen abgepumpten Atome kann man in ihrer Konzentration auch nachweisen durch den Wärmeeffekt, den sie bei ihrer vollständigen Rekombination an Metalloberflächen hervorrufen (19, I, 28, 67, 114).

Einige spezielle Verfahren zur Messung von Atomkonzentrationen seien noch kurz angegeben.

BAY und STEINER (120) legen Außenelektroden an das Rohr an,

durch das das atomhaltige Gemisch strömt und erzeugen in diesem durch einen Hochfrequenzstrom eine schwache Entladung. An Hand der spektrographischen Auswertung kann man aus dem Intensitätsverhältnis von Atom- zu Moleküllinien Rückschlüsse auf die Atomkonzentration ziehen und auch absolute Aussagen machen, wenn man dies Verfahren mit der Diffusionsspaltmethode eicht.

POLANYI und HARTEL verfolgen die Änderung in der Konzentration von Natriumatomen dadurch, daß sie das Gasgemisch mit Natriumlicht bestrahlen und dann die Resonanzstrahlung der Atome beobachten (vgl. Abb. 7, S. 57).

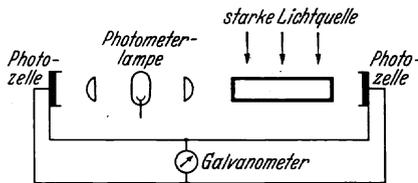


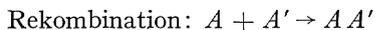
Abb. 4.

RABINOWITSCH und Mitarbeiter (99, 100) ermitteln mit einer photometrischen Anordnung die bei intensiver Belichtung von Halogengas oder -lösungen sich stationär einstellende Atomkonzentration (Abb. 4). Die Konzentration an Molekülen nimmt bei der Belichtung durch die Bildung von Atomen in dem Ausmaß ab, daß die Änderung der Extinktion meßbar ist.

IV. Allgemeine Betrachtungen über Atomreaktionen.

Um eine Übersicht über die verschiedenen Reaktionsmechanismen zu bekommen, wollen wir die Atomreaktionen einteilen in

Rekombinations-, Anlagerungs- und Austauschreaktionen, wobei man sich die Austauschreaktionen über das Zwischenstadium einer instabilen Anlagerungsverbindung (activated complex) verlaufend denken kann. In diesen drei Reaktionstypen können wir fast alle bekanntgewordenen Atomreaktionen unterbringen.

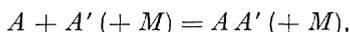


Dabei soll bedeuten A und A' ein Atom, BC irgend zwei andere Atome oder Atomgruppen, die auch mit A identisch sein können.

Aus den Experimenten erhält man ein Einteilungsprinzip (das mit diesem nicht ganz übereinstimmt):

Zweierstoß- und Dreierstoßreaktionen.

Es hat sich gezeigt, daß Rekombination und Anlagerung sehr häufig Dreierstoßprozesse sind. Es ist üblich, sie zu formulieren:



wobei M irgendein drittes stoßendes Teilchen ist.

A. Reaktionskinetische Behandlung¹.

Die Experimente liefern bei homogenen Zweierstoß- und Dreierstoßreaktionen in der Gasphase die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei der absoluten Reaktionstemperatur T in der Form:

$$\lg k = -\frac{A}{T} + B \quad (1)$$

$$k = \gamma \cdot Z \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}; \quad (B = \log \gamma \cdot Z; \quad A = 4,57 Q). \quad (2)$$

Z ist dabei die aus der klassischen Gaskinetik leicht zu ermittelnde¹ Zahl der Zusammenstöße, die ein Teilchen des reagierenden Stoffes in der Zeiteinheit (Sek., Min., Std.) erfährt mit Teilchen des Reaktionspartners (bzw. bei Dreierstößen: der beiden anderen Reaktionspartner), wenn dieser in der Konzentration τ (Mol/l, Mol/ccm) vorliegt. Es ergibt

¹ Vgl. auch M. BODENSTEIN: Erg. exakt. Naturwiss. 1, 197 (1922).

sich für Zweierstöße (75b)

$$Z = 2 \cdot \sqrt{2} \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} R T \cdot \frac{6,06 \cdot 10^{20} \cdot l}{\text{sec} \cdot \text{mol}}$$

d = Moleküldurchmesser; M = Molekulargewicht; R Gaskonstante.

Die Anzahl der Dreierstöße eines Teilchens ist dem Quadrat des Druckes proportional. Sie ist nicht ohne Annahmen über die Dauer eines Zweierstoßes zu errechnen. Bei einer Konzentration von 0,05 Mol/l (etwa Atmosphärendruck bei 0° C) ist sie in grober Näherung $1/1000$ der Anzahl der Zweierstöße, da bei dieser Konzentration etwa $1/1000$ des zur Verfügung stehenden Raumes von Masse erfüllt ist. Der Bruchteil der Zweierstöße, der gleichzeitig einen Dreierstoß darstellt, ergibt sich bei der Konzentration c Mol/l danach zu $c/50$. Genauere Berechnungen von Dreierstoßzahlen wurden angegeben von TOLMAN (125), STEINER (117), SENFTLEBEN und RIECHEMEIER (113). Da der Dreierstoßprozeß aber in seinen Einzelheiten damit nicht zu erfassen ist, kann es nicht verwunderlich sein, wenn die Ausbeute so berechneter Dreierstoßprozesse größer als 1 gefunden wird. Rechnet man z. B. die Zweierstoßbildung eines Quasimoleküls und seine nachträgliche Stabilisierung durch Stoß als einen Dreierstoßvorgang, so kann dieser natürlich mit einem ungeheuer vergrößerten Wirkungsquerschnitt verlaufen (vgl. S. 54).

γ ist der häufig temperaturabhängig behandelte sterische Faktor der Reaktion. Nach einer Abschätzung von PELZER und WIGNER wäre er hingegen T direkt proportional.

$e^{-\frac{Q}{RT}}$ ist der Bruchteil aller Stöße, bei dem die Aktivierungsenergie Q als kinetische Energie in Richtung der Zentrenverbindungsline zur Verfügung steht.

Hierbei ist angenommen, daß Schwingungsenergie nicht zur Aktivierung herangezogen werden kann, andernfalls würde sich statt dessen der Bruchteil $e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \left(\frac{E}{RT}\right)^{s-1} \cdot \frac{1}{(s-1)!}$ ergeben, wenn s Schwingungsfreiheitsgrade zur Aktivierung beitragen. s ist bei Zweierstoß-Atomreaktionen sicher nicht viel größer als 1. Der einfachere Ausdruck $e^{-\frac{Q}{RT}}$ wird somit den experimentellen Tatsachen in allen Fällen gerecht; die „wahre“ Aktivierungswärme E ist um $(s-1) \cdot RT$ größer als die „ARRHENIUSSCHE“ Aktivierungswärme Q .

Die Differenz der Aktivierungswärmen für eine Reaktion und derselben Reaktion in umgekehrter Richtung muß gleich der Wärmetönung der Reaktion sein. (Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.)

Da k die gleiche Dimension wie Z hat, ist es zweckmäßig, bei dem Vergleich verschiedener Reaktionen die dimensionslose Größe k/Z , die Stoßausbeute S , zu betrachten. Es ist dann

$$S = \frac{k}{Z} = \gamma e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (3)$$

Aus der Temperaturabhängigkeit von S kann man leicht die Aktivierungswärme wie den sterischen Faktor γ errechnen. Es ist aber nur in seltenen Fällen möglich gewesen, γ hinreichend genau anzugeben (von der Temperaturabhängigkeit von γ ganz zu schweigen), da

1. der untersuchte Temperaturbereich häufig nur schmal oder Q aus anderen Gründen aus dem Temperaturkoeffizienten nur ungenau zu ermitteln ist;

2. gerade bei Atomreaktionen oft nur schwer die Störungen durch evtl. Wandreaktionen übersehbar sind;

3. auch schon in dem zweiten Glied $e^{-\frac{Q}{RT}}$ vereinfachende Annahmen stecken. Bei zahlreichen Untersuchungen hat man sich daher darauf beschränkt, Q aus diesem Ansatz (3) auszurechnen unter der Annahme, daß $\gamma = 1$ ist.

Da Dreierstöße in Gasen verhältnismäßig selten sind, können bei mittleren Temperaturen nur solche Dreierstoßprozesse zur Beobachtung gelangen, die eine recht niedrige Aktivierungsenergie erfordern. Bei einem Druck von 1 mm Hg ist die Dreierstoßanzahl so gering (bei Wasserstoff etwa 2 pro Sek. für jedes Molekül), daß nur noch Reaktionen, die eine Aktivierungswärme von 4 Kcal oder weniger erfordern, bei Zimmertemperatur merklich sein können.

B. Der Rekombinationsvorgang.

Stoßen zwei (H-) Atome miteinander zusammen, so treten nach LONDON (82) nur dann zwischen ihnen Anziehungskräfte auf, die zur Molekülbildung führen können, wenn ihre Elektronenspinvektoren richtig (entgegengesetztes Vorzeichen) zueinander orientiert sind.

Die Wechselwirkungsenergie $W(r)$ zwischen zwei Atomen im Abstände r voneinander setzt sich dabei zusammen aus zwei Gliedern, die hervorgerufen werden durch die COULOMB-Kräfte und die quantenmechanischen Austauschkräfte. Es ist $W(r) = C(r) \pm \alpha(r)$, dabei ist $C(r)$ die COULOMB-Energie, deren Größe mit $1/r$ abnimmt, und $\alpha(r)$ die Austauschenergie, deren Vorzeichen von der Orientierung der Spinvektoren abhängt und deren Größe etwa exponentiell mit r abnimmt. Bei der Bildung von homöopolaren Verbindungen überwiegt der Austauschanteil bei weitem den COULOMB-Anteil (der COULOMB-Anteil beträgt bei Wasserstoff etwa 20% der Gesamtenergie). Es tritt also nur in dem einen Fall Molekülbildung ein, während in dem anderen eine Abstoßung resultiert.

Im Fall der Anziehung ist eine Molekülbildung trotzdem selten, die Energie, die das in der Bildung begriffene zweiatomige Molekül besitzt, ist ausreichend, um seine Dissoziation schon nach der Dauer etwa einer Schwingung, also nach rund 10^{-13} Sek., wieder herbeizuführen, wenn es nicht irgendwie stabilisiert wird. Dies kann in allen Fällen geschehen durch einen Stoßprozeß (Dreierstoß) (75, 18a). Den Experimenten zufolge ist dies für H-, O-, N-, Br-, J-Atome anscheinend der einzige Rekombinationsmechanismus, wenn man von Umwegen über chemische Reaktionen und Wandkatalysen absieht.

Die Wirksamkeit eines Dreierstoßes für die Atomrekombination wird von der Art des dritten Reaktionspartners abhängen (vgl. S. 59, 80, 92).

C. Anlagerungsreaktionen.

Bei der Bildung von Anlagerungsverbindungen aus einem Atom und mehratomigen Molekülen besteht außer der Stabilisierung durch Dreierstoß im Augenblick des Zusammenstoßes für das System Atom + Atom (oder Molekül) die Möglichkeit des Überganges in einen Quantenzustand des zu bildenden Moleküls, wenn die Energie der beiden Zustände zufällig gleich ist. Es ist dies die Umkehrung eines Prädissoziationsvorganges. Eine derartige Bildung eines „Quasimoleküls“ ist erstlich in Betracht zu ziehen nur, wenn es sich um kompliziertere Moleküle handelt [mit etwa mehr als 5 Atomen, vgl. (23)]. Bei diesen können die Prädissoziationsniveaus so dicht liegen, daß zu jeder Energie des Ausgangssystems ein Prädissoziationszustand des Moleküls vorhanden ist. Das entstehende Quasimolekül kann dann eine längere Lebensdauer haben, da die Energie auf verschiedene Normalschwingungen verteilt werden kann und längere Zeit vergeht, ehe wieder eine für den Zerfall geeignete Superposition eintritt. Als Größenordnung der mittleren Lebensdauer derartiger Quasimoleküle erhält man aus der Kinetik monomolekularer Reaktionen häufig Zeiten von 10^{-9} bis 10^{-5} Sek. [vgl. (91)]. Während seiner Lebensdauer kann das Quasimolekül dann durch Stöße unter Energieabgabe stabilisiert werden. Durch Fremdgaszusatz wird also genau wie bei einem Dreierstoßprozeß auch in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Behandelt man den ganzen Prozeß: Quasimolekülbildung und Stabilisierung des Quasimoleküls durch Stoß als Dreierstoßprozeß, so besteht leicht die Möglichkeit, daß man unter Verwendung der normalen gaskinetischen Moleküldurchmesser für einen derartigen Vorgang Dreierstoßausbeuten errechnet, die viel größer als 1 sind, bzw. daß man sehr stark vergrößerte Wirkungsquerschnitte wählen muß, damit man als Ausbeute des Prozesses den größtmöglichen Wert 1 erhält (s. auch S. 52). Die Hauptschwierigkeit liegt bei diesem ganzen Prozeß in der geringen Wahrscheinlichkeit des Übergangs von dem Stoßkomplex zum Prädissoziationszustand des Quasimoleküls und keineswegs jeder Zweierstoß wird zur Bildung eines Quasimoleküls führen. Daß dieser Bruchteil aber immerhin noch beträchtlich sein kann (10^{-3} bis 10^{-4}), zeigen die Untersuchungen an Molekülen von PEASE (92), VAUGHAN (127), KRAUSE (81) über die Hydrierung von Äthylen und die Polymerisation einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen.

Die Annahme einer Zweierstoßassoziation ist unerlässlich, um die bei allen Atomrekombinationen beobachtete Wandkatalyse (s. S. 60) zu erklären. Hat eine Oberfläche für das Atom adsorptionsfähige Stellen, so stellt diese ja einen Reaktionspartner mit unendlich vielen Schwingungsfreiheitsgraden dar. An ihn kann sich das Atom anlagern, um mit dem nächsten ankommenden Atom unter Molekülbildung weiter zu reagieren, wodurch also das Zweierstoßrekombinationsverbot umgangen wird. Man hat allen Grund zu der Annahme, daß z. B. bei der H-Atomrekombination

an festen Metalloberflächen wie Platin die Stoßausbeute der Zweierstoßassoziation recht groß, etwa von der Größenordnung 10^{-1} , ist.

D. Austauschreaktionen.

Für Austauschreaktionen bestehen die Schwierigkeiten der Energieabführung nicht, da bei dem Zerfall in zwei Bruchstücke kinetische Energie in beliebigem Ausmaß untergebracht werden kann. Es wird sich also bei allen Austauschreaktionen um Zweierstoßreaktionen handeln. Für die Aktivierungsenergie hat LONDON (83) bei Atomreaktionen eine theoretische Berechnungsmöglichkeit angegeben.

Er geht aus von der Wechselwirkung zweier einzelner Atome im Abstand r : $W(r) = C(r) \pm \alpha(r)$ (vgl. S. 53) und der Feststellung, daß der Prozeß der chemischen Bindung wenigstens prinzipiell nicht an einen Elektronensprung gebunden ist. Die Wechselwirkung eines *einwertigen* Atoms mit einem Molekül, das aus zwei *einwertigen* Atomen besteht, bzw. die Wechselwirkung dreier *einwertiger* Atome hängt dann nur von den gegenseitigen Abständen r_1, r_2, r_3 ab. Sie wird beschrieben durch vier Potentialfunktionen:

$$W_1 = A + B + C - \alpha - \beta - \gamma \quad (1)$$

$$W_2 = A + B + C + \alpha + \beta + \gamma \quad (2)$$

$$\left. \begin{matrix} W_3 \\ W_4 \end{matrix} \right\} = A + B + C \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha}, \quad (3, 4)$$

wobei A, B, C gesetzt ist für $C(r_1), C(r_2), C(r_3)$, und α, β, γ für $\alpha(r_{1,2,3})$. Aus $W(1)$ werden keine Valenzkräfte, sondern nur Abstoßungskräfte erhalten, W_2 verstößt gegen das PAULI-Prinzip, da drei Elektronen sich im gleichen Zustand befinden müßten; die tatsächliche Wechselwirkung ergibt sich daher aus W_3 und W_4 allein. Das tiefer gelegene der beiden Potentiale beschreibt die Wechselwirkung des Atoms mit dem Molekül. Nach dieser Beziehung (3, 4) ist es also möglich, die gesamte Wechselwirkung von drei Atomen miteinander auf die drei Wechselwirkungen je zweier Atome miteinander zurückzuführen.

Die Ausrechnung ergibt folgendes Bild:

Das Heranbringen eines Atoms 1 an ein Molekül 2, 3 setzt die Resonanzkräfte (\sim Bindungskräfte der homöopolaren Bindung) zwischen den beiden Atomen 2, 3 des Moleküls herab, während das Atom 1 bei der Annäherung in um so stärkerem Maße abgestoßen wird, je stärker die Resonanz (\sim Bindungsenergie) der Molekülbestandteile ist. Wenn der Resonanzeffekt des aus den beiden Atomen 1, 2 zu bildenden Moleküls stärker ist als der des bereits bestehenden Moleküls 2, 3 (exotherme Reaktion), so wird nach Überwindung der Abstoßungskräfte das Atom 1 angezogen, während das Atom 3 abgestoßen wird. Das Atom 1 hat also soviel kinetische Energie mitzubringen, daß es diese Potentialschwelle überwindet. Die Ausrechnung ergibt ferner, daß die Höhe der Potentialschwelle am niedrigsten ist, wenn sich das Molekül 1 in Richtung der Kernverbindungsline des Moleküls 2, 3 nähert, senkrecht dazu am höchsten. Eine Vergrößerung der Abstände der beiden Molekülkerne setzt die Potentialschwelle herab. Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen den Atomen 1 und 3 = 0 ist und die COULOMB-Kräfte

sowie die Nullpunktenergie gleich 0 sind (das Molekül wurde dabei als nicht schwingend behandelt), errechnete LONDON für die Aktivierungsenergie einer exothermen oder thermoneutralen Atomreaktion eine obere Grenze von 13% der Dissoziationsenergie des Moleküls 2,3.

Nach dieser ersten Abschätzung hängt dann die Aktivierungsenergie einer Atomreaktion im wesentlichen (neben der Wärmetönung) von der Festigkeit der zu zerreißenen Bindung ab, weniger von der Art des reagierenden Atoms.

Ist der Resonanzeffekt des Moleküls 2,3 größer als der des Moleküls 1,2, dann ist zum Eintreten der Reaktion $1 + 2,3 = 1,2 + 3$ eine Ab-

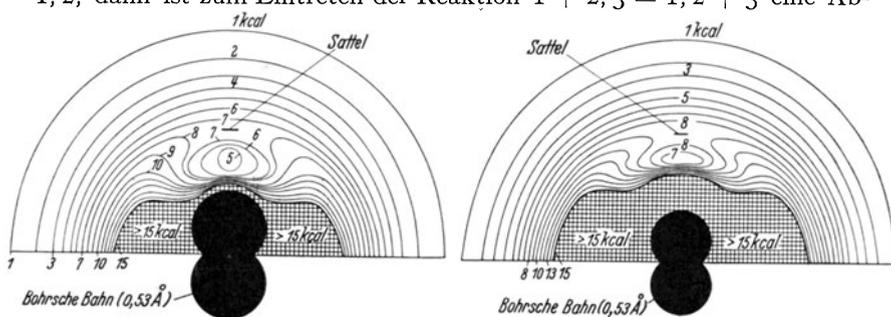


Abb. 5a. Potential für ein H-Atom, das sich einem H₂-Molekül nähert.

Abb. 5b. Potential für ein Cl-Atom, das sich einem H₂-Molekül nähert.

Energieniveau-Linien in Kcal. a und b haben verschiedenen Maßstab. [HIRSCHFELDER, EYRING und TOPLEY: J. chem. Physics 4, 172 (1936).]

standsvergrößerung der Atome des Moleküls 2,3 durch Schwingung erforderlich.

Recht anschaulich werden diese Verhältnisse für die Annäherung eines H- oder Cl-Atoms an ein starr gedachtes H₂-Molekül von HIRSCHFELDER, EYRING und TOPLEY (33) dargestellt (Abb. 5a und b).

Die Niveaulinien sind hier berechnet aus:

$$E = D' + n \left(w_{1,2} + w_{2,3} + w_{1,3} \right) \mp \left(1 - n \right) \cdot \sqrt{w_{1,2}^2 + w_{2,3}^2 + w_{1,3}^2 - w_{1,2} \cdot w_{2,3} - w_{1,2} \cdot w_{1,3} - w_{1,3} \cdot w_{2,3}}, \quad (5)$$

wobei D' die Dissoziationswärme minus Nullpunktenergie des H₂-Moleküls, $w_{1,2}$ die Energie des H₂- (bzw. HCl-) Moleküls mit dem Kernabstand $r_{1,2}$ ist, welche den spektroskopisch bestimmten Morsekurven entnommen wurde; n ist ein empirisch festgelegter konstanter Bruchteil (0,14 oder 0,2), durch den berücksichtigt wird, daß die spektroskopisch ermittelten Energie $w_{1,2}$ nur zum Teil Resonanz-, zum andern Teil COULOMB-Energien sind.

Man übersieht diese Beziehung leicht, wenn man das Atom 3 in unendlich große Entfernung bringt ($w_{1,3} = w_{2,3} = 0$).

Nach den Abb. 5a und b kann ein aus irgendeiner Richtung heranfliegendes Atom — ehe es wieder zurückgeworfen wird — sich bis zu der Niveaulinie nähern, die seiner Flugenergie relativ zum Molekül entspricht, die meisten Atome werden schon die äußerste eingezeichnete Niveaulinie nicht mehr erreichen. Tatsächlich ist das reagierende H₂-Molekül natürlich nicht starr, wie dies in den Abb. 5a und b angenommen wurde und bei der Annäherung eines Atoms an das Molekül vergrößert sich der Kernabstand. Dadurch wird die Höhe des Energiesattels etwas niedriger und wenn ein Atom den Energie-

sattel überschreitet, wird es gebunden und das äußere Atom des Moleküls fliegt davon.

Nachdem LONDON den Zugang zur theoretischen Erfassung der Aktivierungswärme von Atomreaktionen gezeigt hatte, sind eine große Anzahl von Arbeiten in dieser Richtung unternommen worden. Die weiteren Versuche, insbesondere von WIGNER (131—133), EYRING (31—36), POLANYI (36, 96) unter Heranziehung spektroskopischer Daten eine genauere Berechnung der Aktivierungswärmen zu ermöglichen, führten zwar zu einer verfeinerten Auffassung des Reaktionsvorganges, gingen aber über die Zuverlässigkeit der LONDONSCHEN Abschätzung kaum hinaus. Es erscheint indessen möglich (33, 34), in einem „halbempirischen“ Verfahren die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer Reihe von ähnlichen Reaktionen dadurch zu errechnen, daß aus den für eine einzige Reaktion experimentell festgestellten Daten eine Korrektur [n in Gleichung (5)] gewonnen wird, mit deren Kenntnis man dann die ganze Reihe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten errechnen kann.

V. Einige experimentelle Anordnungen zur Untersuchung von Atomreaktionen.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. des zeitlichen Umsatzes, von der jeweiligen Konzentration der Reaktionsteilnehmer erforderlich. Die zeitliche Erfassung bedingt gerade bei Atomreaktionen ihrer großen Geschwindigkeit wegen meist besondere Versuchsanordnungen. Als Beispiel seien einige davon im folgenden angegeben.

Abb. 6. Anordnung von SMALLWOOD (115) zur Verfolgung der *H-Atomrekombination*. Zu- und Abfluß der H-Atome werden gleichzeitig durch Quecksilber (zur Vermeidung von Wandkatalyse mit H_2SO_4 überschichtet) unterbrochen. Die Druckabnahme wird an der Ausbiegung einer mit einem Spiegel verbundenen Glasmembran (M) mit einem Registrierinstrument verfolgt.

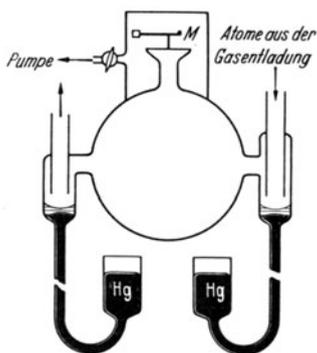


Abb. 6.

Abb. 7. Anordnung von v. HARTEL und POLANYI (71) zur Messung der Geschwindigkeit der Reaktionen von *Natriumatomen* mit Halogenverbindungen bei Temperaturen von 200 bis 300°C. Bei der Methode hat man es in der Hand, die Reaktionsbedingungen in weitem Ausmaß zu variieren. Dadurch ist es möglich, selbst Reaktionen zu erfassen, bei denen bei jedem Zweierstoß Umsetzung stattfindet.

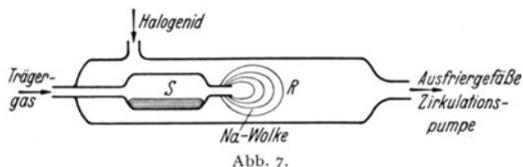


Abb. 7.

Ein Trärgas (H_2 , N_2 , Ar) wird in S mit Na-Dampf gesättigt und tritt durch die Düse in den Reaktionsraum, in dem es sich durch Diffusion ausbreitet. Durch Beleuchtung mit Natriumlicht wird das Natrium an seinem

Schatten oder an der Fluoreszenz erkennbar. In den Reaktionsraum strömt außerdem die zu untersuchende Verbindung in großem Überschuß gegenüber dem Natrium ein, so daß ihre Konzentration sich praktisch nicht durch die Reaktion ändert. Es ergibt sich dann ein Abfall der Na-Konzentration von der Düsenmündung, an der durch ständige Nachlieferung die Konzentration an Na konstant gehalten wird, in den Reaktionsraum. Der Konzentrationsabfall wird bedingt durch die Diffusion des Natriums und durch seine Reaktion mit der zugesetzten Verbindung. Da man die Grenze der Erkennbarkeit des Natriums mit dieser optischen Methode zu 10^{-5} mm Hg ermitteln kann, ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus dem Durchmesser der beobachtbaren Natriumwolke, der unter sonst gleichen Bedingungen um so größer sein wird, je geringer die Reaktionsgeschwindigkeit der

das Natrium verbrauchenden Reaktion ist, und den leicht zu ermittelnden Drucken des Natriums an der Düsenmündung, des Reaktionspartners und des Trägergases, zu errechnen.

Abb. 8. Anordnung zur Messung der Geschwindigkeit von Reaktionen mit Atomen aus der Gasentladung (51). Drücke 0,1 bis 1 mm Hg. Temperaturen 0—180° C. Meßbar sind Reaktionen mit einer Stoßausbeute von 10^{-4} bis 10^{-8} . Über schnellere Reaktionen können keine quantitativen Aussagen mehr gemacht werden, da der Umsatz dann schon 100% erreicht.

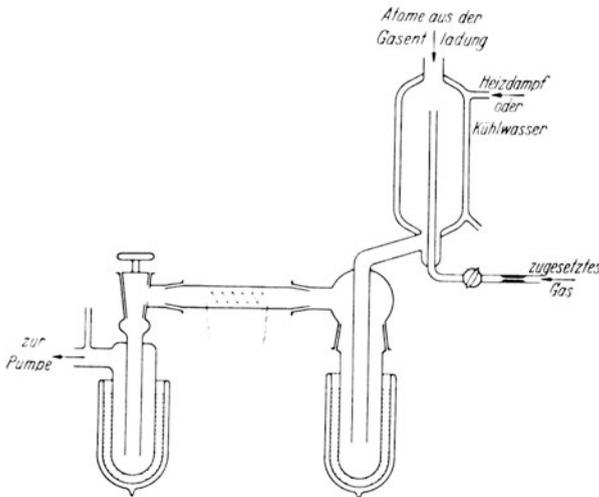


Abb. 8.

Das zur Untersuchung kommende Gas wird entgegen der Richtung des Atomstroms (Überschuß an Atomen) in das Reaktionsgefäß eingeleitet. Die kondensierbaren Reaktionsprodukte werden mit flüssiger Luft ausgefroren. Bei dieser Temperatur noch flüchtige Verbindungen, wie H_2 , O_2 , CO , CH_4 , können gegebenenfalls an der elektrisch geheizten Platinspirale zur Reaktion gebracht und durch Bestimmung der in dem zweiten Ausfriergefäß ausgefrorenen Produkte ermittelt werden. Die Reaktion wird durch Rekombination der Atome spätestens unterbrochen in dem mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriergefäß. Gegebenenfalls können die Atome auch schon davor durch Anbringung einer Versilberung (Wandkatalyse) vollständig abgefangen werden. Die Versuchsbedingungen werden dadurch eingengt, daß der Gesamtdruck nicht variierbar ist, ohne daß wegen der spontanen Atomrekombination im Dreierstoß sich die Atomkonzentration ändert. Da bei so niederen Drucken gearbeitet werden muß, daß jedes Teilchen während der Reaktionsdauer oft an die Wand stößt, und eine bei anderen reaktionskinetischen Untersuchungen sonst übliche Vergrößerung der Gefäßoberfläche zwecks Ermittlung einer Wandreaktion in diesem Fall die Rekombination der Atome beschleunigen würde, ist eine Entscheidung, ob die Reaktion homogen verläuft, nur aus einer eingehenden Auswertung der Versuchsergebnisse (z. B. Konstanz der errechneten Aktivierungswärme in verschiedenen Temperaturintervallen) möglich. Die Ausrechnung der Versuchsergebnisse muß berücksichtigen, daß

infolge von Diffusion nicht alle Teilchen sich gleich lange im Reaktionsgefäß aufhalten. Dies ist besonders wichtig, wenn große Umsätze erhalten wurden. In diesem Fall ist eine eingehende Berücksichtigung von Diffusion, Strömung und Reaktion erforderlich, wenn man die Stoßausbeute einigermaßen genau ermitteln will (50).

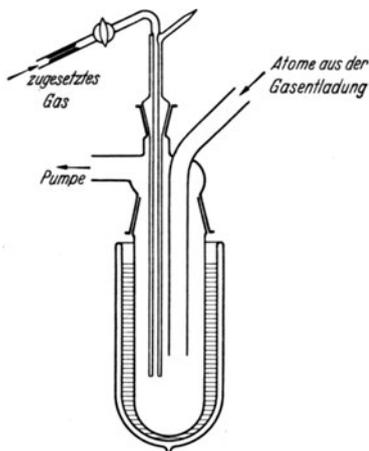


Abb. 9.

Abb. 9. Anordnung zur Untersuchung von Anlagerungsreaktionen bei tiefen Temperaturen (55). Die Atome (aus der Gasentladung) gelangen erst bei der tiefen Temperatur mit dem Reaktionspartner zusammen. Dieser wird gegebenenfalls durch ein Vakuummantelrohr in die Reaktionszone eingeleitet. Es können nur Reaktionen mit ganz geringen Aktivierungsenergien vor sich gehen.

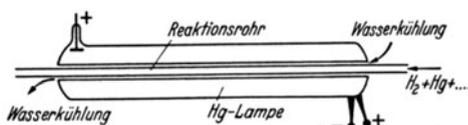


Abb. 10.

Abb. 10. Photochemische Anordnung (schematisch), wie sie etwa von BATES (122b, 5) zur Darstellung von H_2O_2 benutzt wurde. Die Quecksilberlampe umgibt als Mantel das Reaktionsrohr, durch das ein mit Hg-Dampf gesättigtes H_2 , O_2 -Gemisch strömt.

Versuchsergebnisse und ihre Diskussion.

VI. Wasserstoffatome.

Die Reaktionen der Wasserstoffatome sind am besten untersucht worden und haben am meisten zu unserer Kenntnis der Atomreaktionen beigetragen. Über die ersten Untersuchungen der Reaktionen freier H-Atome wurde von BONHOEFFER (19) in dieser Sammlung im Jahre 1927 berichtet.

A. Rekombination.

Die Rekombination geht *homogen* nur bei Dreierstößen und ohne Aktivierungswärme vor sich. Eine Streitfrage ist noch die hinsichtlich der Wirksamkeit von H-Atomen und H_2 -Molekülen als drittem Stoßpartner, denn für das Verhältnis der Wirksamkeiten von atomarem zu molekularem Wasserstoff sind Werte angegeben worden von $\gg 1$ und $0,1$; die Berechnungen von EYRING (35) und Mitarbeitern ergeben dafür den Wert 6.

SMALLWOOD (115) sowie AMDUR (1) (Gasentladung, Konzentrationsmessung kalorimetrisch oder manometrisch) fanden die Geschwindigkeit der Rekombinationsreaktion als von der *dritten* Potenz der H-Atomkonzentration abhängig: Die Reaktion $2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$ wäre demzufolge viel langsamer als $3\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$.

STEINER und WICKE (121) verwandten die Anregung des aus der Entladung abgepumpten Gasmisches von molekularem und atomarem Wasserstoff

als Analysenmethode und erhielten, daß die H_2 -Moleküle 10 mal so wirksam als dritte Stoßpartner sind wie die Atome. Dabei hatte STEINER zur Verhinderung der Wandkatalyse Wasserdampf beigemischt, AMDUR und SMALLWOOD benutzten dafür Phosphorsäure. Die Größe der STEINERSCHEN Geschwindigkeitskonstante wird nun bestätigt durch Untersuchungen über die Rekombination photochemisch erzeugter H-Atome, bei denen sehr wenig H-Atome und sehr viel molekularer Wasserstoff zugegen war. FARKAS und SACHSSE (44) bzw. SENFTLEBEN und HEIN (112) erzeugten die H-Atome durch Sensibilisation mit Quecksilberdampf, die H-Atomkonzentration wurde nachgewiesen mit der Parawasserstoffmethode bzw. einer Wärmeleitfähigkeitsmessung. Aus diesen Versuchen, bei denen die Rekombination über $H + H + H$ neben $H + H + H_2$ unmerklich klein ist, geht sehr deutlich hervor, daß etwa jeder Dreierstoß $H + H + H_2$ zur Rekombination führt, nach den Berechnungen von STEINER verläuft dieser Dreierstoßprozeß sogar mit dem 10fachen Wirkungsquerschnitt.

FARKAS und SACHSSE fanden keinen größenordnungsmäßigen Unterschied zwischen H_2 , N_2 , Ar als drittem Stoßpartner. SENFTLEBEN und HEIN berechnen aus ihren Daten die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen $H + H + M = H_2 + M$, die sich zueinander verhalten wie

$1 : 1 : 3,5 : 10 : 20,$

wenn M H_2 , He, Ne, Ar, Kr ist.

[1 2 Wirksamkeit als Dreierstoßpartner für
die Reaktion $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$
nach KISTIAKOWSKY (77).]

Nach EYRINGS Berechnungen (35) sollten dagegen die Edelgase wesentlich weniger wirksam sein als Wasserstoff.

Mit Sicherheit kann man aus diesen ganzen Untersuchungen kaum mehr entnehmen, als was schon aus den ersten Untersuchungen darüber von BONHOEFFER gefolgert wurde (18a, 19), daß Dreierstöße zur homogenen Rekombination erforderlich sind.

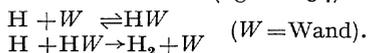
Die *heterogene* Rekombination spielt praktisch eine große Rolle, da sie die Erzielung hoher Atomkonzentrationen bei niederen Drucken ganz verhindern kann. Bei allen Untersuchungen, die als H-Atomquelle die Gasentladung verwenden, erweist es sich als notwendig, die Wände der Glasgefäße zu „vergiften“.

Dies geschieht durch Zusetzen von Wasserdampf (135, 136, 18, 19) oder durch Überziehen der Gefäßwände mit Phosphorsäure (129) oder KCl (59).

Auf die Gegenwart von Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen ist wahrscheinlich der sehr schwache Leuchteffekt zurückzuführen, der bei der Rekombination der H-Atome beobachtet wird. Nach SMALLWOOD dauert das Nachleuchten bis zu 1 Min. nach dem Absperren der H-Atomzufuhr.

An einer mit flüssiger Luft gekühlten Wand rekombinieren H-Atome momentan (19).

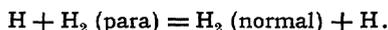
Die Wandkatalyse hat man sich als Zweierstoßanlagerung von H-Atomen an die Wand vorzustellen (vgl. S. 54):



B. Austauschreaktionen.

1. Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein anderes. Bei den Reaktionen mit Wasserstoff ist es in einer Reihe von Fällen möglich

gewesen, Reaktionen zu untersuchen, bei denen keine andere chemische Änderung vor sich geht als die Auswechslung eines Wasserstoffatoms gegen ein anderes. Die erste dieser Reaktionen war die Reaktion



Diese Reaktion, über die in dieser Sammlung bereits in anderem Zusammenhang eingehend berichtet wurde (41), erwies sich einmal als der Weg, auf dem die homogene thermische Umwandlung von Parawasserstoff in normalen Wasserstoff bei Temperaturen um 700° C vor sich geht (37), zum anderen wurde sie direkt mit H-Atomen aus der Gasentladung bei Temperaturen von 10—100° C untersucht (54a). Bei der Auswertung dieser Versuche hatte sich insofern eine gewisse Unsicherheit herausgestellt, als die wegen der schnellen Diffusion verschiedene Aufenthaltszeit der einzelnen Teilchen im Reaktionsraum berücksichtigt werden mußte, wobei dann angenommen wurde, daß die Bedingungen durch den Grenzfall der unendlich schnellen Durchmischung wiedergegeben würden. Eine genaue Berücksichtigung der Strömungs- und Diffusionsverhältnisse (50) ergibt von den früheren etwas abweichende Werte, insbesondere für den sterischen Faktor, wie dies aus der folgenden Gegenüberstellung der Ergebnisse verschiedener Berechnungsweisen hervorgeht.

Tabelle 3. Berechnung der Stoßausbeuten, der Aktivierungswärme und des sterischen Faktors der Reaktion
 $\text{H} + \text{H}_2 (\text{para}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{normal}) + \text{H}.$

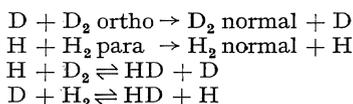
T ° abs.	Ohne Berücksichtigung der Durchmischung		Für unendlich schnelle Durchmischung		Für die tatsächliche Durchmischung		
	Stoßausbeute	Ster. Faktor bei A.W. von 5220 cal	Stoßausbeute	Ster. Faktor bei A.W. von 7250 cal	Stoßausbeute	Ster. Faktor bei A.W. von	
						6850 cal	6700 cal
283	$\frac{1}{3650000}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{2930000}$	$\frac{1}{7,3}$	$\frac{1}{3380000}$	$\frac{1}{17}$	$\frac{1}{22,8}$
330	$\frac{1}{892000}$	$\frac{1}{14}$	$\frac{1}{503000}$	$\frac{1}{7,9}$	$\frac{1}{592000}$	$\frac{1}{17}$	$\frac{1}{22,2}$
373	$\frac{1}{390000}$	$\frac{1}{22}$	$\frac{1}{137000}$	$\frac{1}{7,7}$	$\frac{1}{189000}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{22,2}$
973				$\frac{1}{8,2}$			$\frac{1}{10}$

Die Größe des sterischen Faktors hängt ganz wesentlich von der bei allen experimentellen Untersuchungen nur mit einer Genauigkeit von bestenfalls 0,2 Kcal bestimmbarer Aktivierungsenergie ab. Mit einer Aktivierungswärme von 6,7 Kcal erhält man für die tiefen Temperaturen einen sterischen Faktor von 1/17 für die Austauschreaktion¹, für den Versuch von FARKAS bei 700° C einen solchen von 1/7,5.

¹ Hierbei sind auch Prozesse, bei denen trotz Atomaustausches die Parakonfiguration erhalten bleibt — bei 1/4 aller Austauschvorgänge ist dies der Fall —, als Reaktion betrachtet.

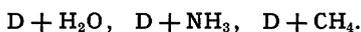
Nach der theoretischen Abschätzung von PELZER und WIGNER (131) ist der sterische Faktor dieser Reaktion $2 \cdot 2,5 RT/D$ (D Dissoziationswärme des H_2 -Moleküls). Für 283° abs. ergibt sich daraus $1/36$, für 373° $1/27$, für 973° $1/10$.

Die Austauschreaktionen



wurden von A. und L. FARKAS (40) an Hand der Untersuchungen der thermischen Umwandlungsreaktion von Orthodeuterium in normales Deuterium, von Parawasserstoff in normalen Wasserstoff und der Reaktion $H_2 + D_2 \rightarrow HD$ experimentell, sowie von L. FARKAS und WIGNER (132), HIRSCHFELDER, EYRING und TOPLEY (33) theoretisch bearbeitet. Die Ergebnisse der Autoren zeigen übereinstimmend, daß der Nullpunktsenergie des aktivierten Stoßkomplexes bei diesen Reaktionen eine große Bedeutung zukommt; der Unterschied in den Differenzen der Nullpunktsenergien im aktivierten und im Ausgangszustand tritt als Unterschied der Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen auf.

Von A. und L. FARKAS (40) werden die Aktivierungswärmen der experimentell direkt zugänglichen Reaktionen $H + H_2$ zu 5,5, $D + D_2$ zu 6,0 Kcal angegeben, für die übrigen Reaktionen errechnen sie Aktivierungswärmen von 4,85 Kcal ($D + H_2$) bis 6,55 Kcal ($H + D_2$).



Von GEIB und STAECIE (59) wurden die Reaktionen von H_2O , NH_3 , CH_4 mit D-Atomen (Gasentladung) bei Temperaturen zwischen 20 und $183^\circ C$ untersucht. Diese drei Gase werden von H-Atomen nicht im Sinne eines Abbaues angegriffen [vgl. (19) und S. 67 und 68].

Bei Methan konnte eine Austauschreaktion mit D-Atomen von GEIB und STAECIE nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da ein kleiner als Austausch deutbarer Effekt kaum über die Versuchsfehler hinausging; auch mit Wasser und Ammoniak war der Austausch verhältnismäßig gering. Aus der Stoßausbeute wurde eine Aktivierungsenergie von 12 ± 1 Kcal für die Reaktion von $D + H_2O \rightarrow HDO + H$ sowie $H + D_2O \rightarrow HDO + D$, 11 ± 1 Kcal für die Reaktion $D + NH_3 \rightarrow NH_2D + H$ berechnet. Die Aktivierungswärme der Reaktion $D + CH_4$ ergab sich analog zu mindestens 11 Kcal, aus der Reaktion von CH_4 mit photochemisch erzeugten D-Atomen ermittelten STAECIE und PHILLIPS (116a) eine Aktivierungsenergie von 11,7 Kcal.

Die gleiche Aktivierungswärme von 11 ± 1 Kcal findet A. FARKAS (38) bei der thermischen Umsetzung von schwerem Wasserstoff mit Ammoniak bei Temperaturen um $700^\circ C$. Für diese Umsetzung macht FARKAS den Mechanismus über die D-Atome verantwortlich, da er aus der thermischen Parawasserstoffumwandlung in Gegenwart von

Ammoniak errechnen kann, daß der Zerfall von NH_3 in $\text{NH}_2 + \text{H}$ wesentlich geringer ist als der von Wasserstoff in die Atome.

2. Reaktionen der H-Atome mit den Halogenen und den Halogenwasserstoffen. Alle untersuchten Reaktionen verlaufen sehr schnell (nicht untersucht wurden die Reaktionen $\text{H} + \text{F}_2$ und $\text{H} + \text{HF}$).

Die schnellste Reaktion ist sicher die Reaktion $\text{H} + \text{J}_2 = \text{HJ} + \text{J}$. Nach der LONDONSCHEN Theorie wie nach allen übrigen Vergleichen ist anzunehmen, daß diese Reaktion schneller verläuft als die Reaktion $\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$. Diese Reaktion kennen wir nun aus den Untersuchungen über die Bromwasserstoffbildung von BODENSTEIN und Mitarbeitern und wissen, daß sie bei allen untersuchten Temperaturen 8,5mal so schnell ist wie die Reaktion $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br} + 16,7 \text{ Kcal}$. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Verhältnis in den Unterschieden der sterischen Faktoren liegt. Die genaue Kenntnis der Aktivierungswärme und Wärmetönung der letzten Reaktion im umgekehrten Sinn erlaubt uns nun die absolute Größe der Aktivierungswärme der vier Reaktionen $\text{H} + \text{HBr}$, $\text{H} + \text{Br}_2$, $\text{H} + \text{J}_2$, sowie $\text{H} + \text{HJ}$ zu ermitteln. Die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{Br} + \text{H}_2$ ist nach BODENSTEIN und LIND (14) 17,7 Kcal, die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{H} + \text{HBr}$ dann also 1 Kcal. Nimmt man dann für die gleiche Aktivierungswärme erfordernde Reaktion $\text{H} + \text{Br}_2$ einen sterischen Faktor von fast 1 an, so ergibt sich für die Reaktion $\text{H} + \text{HBr}$ ein sterischer Faktor von 0,1.

Die Reaktion $\text{H} + \text{HJ}$ sollte nun nach der LONDONSCHEN Theorie mindestens ebenso schnell sein wie die Reaktion $\text{H} + \text{HBr}$. Daß diese Reaktion tatsächlich äußerst schnell verläuft, geht aus allen Experimenten sowie aus dem Befund, daß die Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung sehr genau 2 ist, deutlich hervor. BONHOEFFER und FARKAS (21) haben nun aus der starken Hemmung, die die photochemische Zersetzung von Jodwasserstoff durch Zugabe von Jod erfährt, geschlossen, daß die Reaktion $\text{H} + \text{J}_2$ etwa 100mal schneller ist als die von $\text{H} + \text{HJ}$. Nehmen wir für die Reaktion $\text{H} + \text{J}_2$ eine Aktivierungswärme von 0 Kcal und einen sterischen Faktor von 1 an, so ergibt sich für die Reaktion $\text{H} + \text{HJ}$ eine Aktivierungswärme von 1,3 Kcal bei dem gleichen sterischen Faktor von 0,1 wie bei der $\text{H} + \text{HBr}$ -Reaktion. Wahrscheinlich sind die Grundlagen, insbesondere die Kenntnis der Wärmetönungen, aus denen die Aktivierungswärmen der vier Reaktionen errechnet sind, doch nicht so genau, um zwischen einer Aktivierungswärme von 0 und 1 Kcal unterscheiden zu können; auf jeden Fall aber wissen wir, daß die Aktivierungswärme aller vier Reaktionen von 0 nicht sehr verschieden ist.

Die Stoßausbeute der Reaktion $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ ist bekanntgeworden aus Untersuchungen von BODENSTEIN und SOMMER (16), die diese Reaktion beobachteten, als sie mit der Parawasserstoffmethode

die H-Atomkonzentration während der photochemischen Chlorwasserstoffbildung verfolgten. Über diese Reaktion wird zusätzlich Parawasserstoff umgewandelt. Durch Variation des HCl-Partialdruckes fanden sie, daß diese Reaktion bei Zimmertemperatur etwa 100mal so schnell vor sich geht wie die Reaktion $H + H_2$. Einen zweiten Zugang zu dieser Reaktion gestattet die Rückreaktion $Cl + H_2 = HCl + H$, deren Aktivierungswärme von RODEBUSH und KLINGELHÖFFER (103) aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktion von Cl-Atomen aus der Gasentladung mit Wasserstoff zu 6 ± 1 Kcal bestimmt werden konnte; praktisch damit übereinstimmende Werte erhält man auch aus der Temperaturabhängigkeit der photochemischen Chlorwasserstoffbildung. Aus diesem Wert von 6 Kcal ergibt sich für die Reaktion $H + HCl$ eine Aktivierungswärme von etwa 4,5 Kcal, da ein H-Atom im Wasserstoffmolekül um 1,2 Kcal fester gebunden ist als im Molekül HCl.

BONHOEFFER (19) fand bei der direkten Einwirkung von H-Atomen aus der Gasentladung auf HCl bei niederen Drucken, daß diese zwar durch das HCl sehr schnell verbraucht wurden, das HCl-Molekül aber aus der Reaktion unversehrt hervorging und kaum nennenswerte Mengen von Chlor gebildet wurden. Der Mechanismus dieser Reaktion dürfte der folgende sein: Es entsteht aus $H + HCl$ ein Cl-Atom, dieses wird an der Wand adsorbiert und reagiert dann sehr schnell mit einem weiteren H-Atom unter Wiederbildung von HCl. Daß Chloratome an einer Wand schnell zur Rekombination kommen, ist auch aus den Versuchen von RODEBUSH und KLINGELHÖFFER sowie aus photochemischen Versuchen bekannt.

Die Aktivierungswärme der Reaktion $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ ist wieder niedriger als die der Reaktion $H + HCl$, den Verhältnissen bei den Reaktionen $H + J_2$, $H + HJ$ bzw. $H + Br_2$, $H + HBr$ entsprechend. BODENSTEIN und SCHENK (15) vergleichen die Aktivierungswärme (aus der Temperaturabhängigkeit) dieser Reaktion mit der der Reaktion $H + O_2 (+ M) \rightarrow HO_2 (+ M)$ und finden als Unterschied 1,9 Kcal. Nun ist die letzte Reaktion mit Sicherheit eine Dreierstoßreaktion (wir werden uns im folgenden noch eingehender mit ihr zu beschäftigen haben) und sicher ist für sie nur eine von 0 sehr wenig verschiedene Aktivierungswärme erforderlich. Man erhält so für die Reaktion $H + Cl_2$ eine Aktivierungswärme von rund 2 Kcal und daraus mit einem sterischen Faktor 1

Tabelle 4. Reaktionsgeschwindigkeit von H-Atomen mit Halogenwasserstoffen.

Reaktion	Aktivierungswärme	Ster. Faktor	Stoßausbeute bei 20° C
$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl + 45$ Kcal	2 Kcal	1	1/20
$H + HCl \rightarrow H_2 + Cl + 1,2$ „	4,5 „	0,1	10^{-4}
$H + Br_2 \rightarrow HBr + Br + 41$ „	1 „	1	1/5
$H + HBr \rightarrow H_2 + Br + 16,7$ „	1 „	0,1	1/50
$H + J_2 \rightarrow HJ + J + 34$ „	0 „	1	1
$H + HJ \rightarrow H_2 + J + 33$ „	1 „	0,1	1/50
$H + F_2 \rightarrow HF + F + 83$ „	< 10 „	„	„

als Stoßausbeute bei Zimmertemperatur $1/20$. Die vorstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die soeben betrachteten Reaktionen.

3. H-Atome und Alkylhalogenide. Dieselbe Reihenfolge der Reaktionsfähigkeit (von J- zu F-Verbindungen abnehmend) finden wir in allen anderen untersuchten Atomreaktionen wieder.

CHADWELL und TITANI (27) einerseits, CREMER, CURRY, POLANYI (95) andererseits, untersuchten die Einwirkung von H-Atomen auf verschiedene Alkylhalogenide. Beide Arbeiten benutzten als Atomquelle eine Gasentladung, CHADWELL und TITANI untersuchten insbesondere die Temperatur, auf die sich das Reaktionsgemisch erhitzte. CREMER, CURRY und POLANYI maßen die H-Atomkonzentration mit der Parawasserstoffmethode; je

schneller bei ihnen die zur Untersuchung gelangende Substanz H-Atome verbrauchte, um so geringer mußte die durch die Atome hervorgerufene Umwandlung des Parawasserstoffes sein. Es gelang bei den verschiedenen Reaktionen, den Mechanismus einigermaßen aufzuklären. Die Hauptreaktion ist in allen Fällen die

Tabelle 5. H-Atome und Alkylhalogenide.

Substanz	Mit H-Atomen		Mit Na-Atomen v. HARTEL, POLANYI (71)
	CREMER, CURRY, POLANYI	CHADWELL, TITANI	
CH ₃ F			> 25 Kcal
CH ₃ Cl	> 7,2 Kcal	~ 8 Kcal	8,8 „
CH ₃ Br	< 3,2 „		3,2 „
CH ₃ J	< 3,2 „		0 „
CH ₂ Cl ₂	< 5,8 „		5,0 „
CHCl ₃	< 4,3 „		2,0 „
CCl ₄	< 3,3 „		0 „
C ₂ H ₅ Cl		~ 7 „	7,3 „
C ₂ H ₅ Br			4,4 „
C ₂ H ₅ J	< 3,2 „		1,7 „

Bildung von Halogenwasserstoffen und eines Restradikals (dieses reagiert weiter mit H-Atomen und wird dabei teilweise abgebaut: z. B. CH₃ + H → H₂ + CH₂ → C₂H₄, teilweise hydriert: CH₃ + H → CH₄). Daneben wird aber auch Dehydrierung durch H-Atome beobachtet: CH₂Cl₂ + H → H₂ + CHCl₂.

Aus diesen Versuchen kann man die Aktivierungswärme dieser Reaktionen nur abschätzen, da sich im Fall von CHADWELL und TITANI die Reaktionen vielleicht heterogen und bei nicht eindeutig definierten Temperaturen abgespielt haben, und bei CREMER, CURRY, POLANYI sämtliche untersuchten Reaktionen außerhalb des von den Autoren beabsichtigten Anwendungsbereich lagen. Es sollen hier nur einige qualitative Züge erwähnt werden. Die Reaktionsfähigkeit nimmt zu, von F- zu Cl-, Br-, J-Verbindungen von CH₃Cl zu CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, sowie von Methyl- zu Äthylverbindungen. Diese Reihenfolge und wahrscheinlich wenigstens annäherungsweise auch die Aktivierungswärme der Reaktionen ist die gleiche wie bei den entsprechenden Reaktionen mit Natriumatomen. Es seien hier noch die Aktivierungswärmen angegeben, so wie sie von CREMER, CURRY und POLANYI abgegrenzt wurden und wie man sie nach den Versuchen von CHADWELL und TITANI etwa

errechnen kann, wenn man eine homogene Gasreaktion dafür annähme.

FROMHERZ und SCHNELLER (49) fanden als Produkte der Reaktion von CHCl_3 mit H-Atomen besonders CH_3Cl und HCl . Auch in diesem Fall ist die Abtrennung eines Cl-Atoms durch H-Atome als Primärschritt anzusehen.

4. Reaktion von H-Atomen mit CH_3OH , CH_2O , HCOOH (53). Am schnellsten von diesen drei Verbindungen reagiert der Formaldehyd, der unter den angewandten Versuchsbedingungen (20°C , Partialdruck der H-Atome 0,1 mm Hg, Reaktionsdauer 0,3 Sek.) so vollständig in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt wird, daß die übrigbleibenden Formaldehydspuren nur noch qualitativ nachzuweisen waren. Der Reaktionsmechanismus ist $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} = \text{H}_2 + \text{HCO}$ oder $= \text{H}_2 + \text{H} + \text{CO}$, beide Reaktionen sind wahrscheinlich schwach exotherm. Für diese Betrachtungen ist der Unterschied der beiden Reaktionen unwesentlich, da HCO sicher von H-Atomen rasch abgebaut wird. Die Aktivierungswärme der Reaktion ist etwas kleiner als 5 kcal. Es kann dabei nicht entschieden werden, ob der Polymerisationsgrad des gasförmigen Formaldehyds bei dieser Reaktion von Einfluß ist.

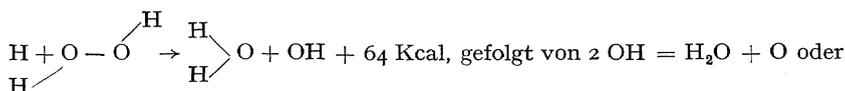
Die Reaktion von H-Atomen mit Ameisensäure ist komplizierter. Es macht sich deutlich eine Wandreaktion bemerkbar, außerdem hat man mit dem Vorhandensein von Ameisensäure-Doppelmoleküle zu rechnen (15).

Bei großem H-Atomüberschuß ging der Umsatz der Ameisensäure bei der Temperatursteigerung von 15°C auf 100°C von 100% auf 45% zurück (Wandreaktion). Als Reaktionsprodukte wurden ermittelt H_2O (daneben wenig Wasserstoff), CO und CO_2 , wobei aus der umgesetzten Ameisensäure zu 55—90% CO und 45—10% CO_2 entstand. Die CO_2 -Bildung war bei 100°C deutlich stärker (35—45%) als bei den Versuchen bei Zimmertemperatur (8—22%). Sie stieg außerdem deutlich an mit der Menge der zugesetzten Ameisensäure. Der Reaktionsmechanismus ist schwer zu übersehen. Die Aktivierungswärme der Gasreaktion dürfte etwa 7—8 kcal sein.

Auch die Reaktion von H-Atomen mit Methylalkohol ist in ihren Einzelheiten schwer zu übersehen. Als Reaktionsprodukte wurden H_2O , CO und Methan qualitativ festgestellt. Die Reaktion erfolgt wie die der Kohlenwasserstoffe und der Alkylhalogenide unter Emission der CH- und CC-Banden. Allem Anschein nach wird die H-Atomrekombination durch die Reaktionsprodukte ebenso katalysiert, wie dies bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen (vgl. S. 68, 69) beobachtet wurde.

5. H_2O_2 und O_3 . H_2O_2 (51) wird von H-Atomen aus der Gasentladung bei Zimmertemperatur schnell zerstört. Als Stoßausbeute erhält man unter der nicht bewiesenen Annahme einer homogenen Reaktion bei 0°C 1:40000, bei 15°C 1:25000. Unter Annahme eines sterischen Faktors 0,1 errechnet man eine Aktivierungswärme von 4,5 Kcal.

Als Reaktionsprodukt liefert die Reaktion von H-Atomen mit H_2O_2 Wasser und Sauerstoff, wobei weniger als ein Sauerstoffmolekül auf vier verbrauchte H_2O_2 -Moleküle gefunden wurde. Dies legt den Mechanismus



auch anderen Folgereaktionen der OH-Radikale (vgl. S. 76) für diese Reaktion nahe, um so mehr, als die HO—OH-Bindung die schwächste im H_2O_2 -Molekül ist, während bei der anderen denkbaren Reaktion $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2$ das Vorzeichen der Wärmetönung zweifelhaft ist und man mit der dann als mindestens ebenso schnell anzusehenden Folge-reaktion $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$ ein O_2 -Molekül für ein verbrauchtes H_2O_2 -Molekül erhalten sollte.

Ozon (65b) wird von H-Atomen sehr schnell zerstört. Die Aktivierungsenergie der Reaktion $\text{H} + \text{O}_3 = \text{OH} + \text{O}_2$ ist nach Angaben von HARTECK schätzungsweise geringer als 5 Kcal.

6. Reaktion von H-Atomen mit Stickstoffverbindungen. Nur mit atomarem, nicht mit molekularem Stickstoff reagieren H-Atome unter Bildung von NH_3 (s. unter N-Atomen, S. 87).

Ammoniak wird von H-Atomen nur schwer angegriffen (vgl. auch S. 62 und 79). Allem Anschein nach ist das dritte H-Atom am Stickstoff besonders fest, mit etwa 117 Kcal gebunden, während die mittlere Bindungsenergie eines H-Atoms im NH_3 etwa 90 Kcal beträgt (vgl. 23).

Der geringe Ammoniakabbau bei DIXON (28) ist mit ziemlicher Sicherheit auf Sauerstoffatome oder die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen, da zur Vergiftung der Wandrekombination in der H-Atomentladung 3–6% Wasserdampf zugegeben wurde.

Die Reaktion von H-Atomen mit N_2H_4 verläuft dagegen schnell (28). Dabei tritt nahezu für jedes zerstörte Hydrazinmolekül ein Ammoniakmolekül auf.

DIXON schlägt die Reaktion $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$ vor, doch sind seine Argumente für diesen Reaktionsmechanismus nicht stichhaltig. Die Reaktion $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_2$ und weiterer Abbau von NH_2 scheint ebenso wahrscheinlich.

N_2O reagiert nur sehr schwer mit H-Atomen. Bei der Einwirkung in der Gasentladung erzeugter H-Atome bei 100° C konnte keine merkliche Zerstörung von N_2O festgestellt werden (53). MELVILLE (86) gibt aus photochemischen Versuchen eine Aktivierungswärme von 15–20 Kcal für die Reaktion $\text{H} + \text{N}_2\text{O} = \text{OH} + \text{N}_2 + 61 \text{ Kcal an.}$

NO. Beim Zumischen von NO zu einem Strom von H-Atomen aus der Gasentladung beobachtete SMALLWOOD (114), daß die Rekombination der H-Atome beschleunigt wird, ohne daß das NO von H-Atomen angegriffen wird. Da eine Reaktion $\text{NO} + \text{H} = \text{N} + \text{OH}$ aus energetischen Gründen ausgeschlossen ist, nahm SMALLWOOD die intermediäre Bildung von NHO und Zersetzung $\text{H} + \text{HNO} = \text{H}_2 + \text{NO}$ an. Tatsächlich wurde nun von HARTECK gefunden, daß bei der Einwirkung von H-Atomen auf NO bei der Temperatur der flüssigen Luft eine sehr unbeständige Verbindung HNO bzw. $(\text{HNO})_n$ entsteht (s. unter Anlagerungsreaktionen). Da die Bildung von HNO im Zweierstoß nicht

möglich erscheint und die Anzahl der Dreierstöße nicht ausreichend ist, muß man in beiden Fällen eine Reaktion an der Glaswand für das Wahrscheinlichste halten.

NO_2 reagiert schnell mit H-Atomen (Aktivierungswärme schätzungsweise unter 5 Kcal). Die einzig mögliche Reaktion ist $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ (65b).

7. Reaktion von H-Atomen mit Kohlenwasserstoffen. Alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Methan reagieren schnell mit H-Atomen, die aus einer Gasentladung abgesaugt werden, wobei dann in allen Fällen die Emission des CH- sowie des CC-Spektrums beobachtet wurde (22). Die Aktivierungswärmen dieser Reaktionen sind wohl größtenteils geringer als 5 Kcal. Von BONHOEFFER und HARTECK wurde betont, daß H-Atome vorwiegend dehydrierend, daneben hydrierend und kettensprengend wirken. Die mit photochemisch erzeugten H-Atomen erhaltenen Reaktionsprodukte sind etwa dieselben (122a).

CH_4 reagiert mit H-Atomen auch bei 183° C noch nicht nachweisbar im Sinne einer Reaktion $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (57).

Es mag dies vielleicht daran liegen, daß die Reaktion wohl langsam vor sich geht, jedoch aus CH_3 -Radikalen nach $\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$ oder $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ (diese Reaktion erfordert nach POLANYI und v. HARTEL eine Aktivierungswärme von ~ 8 kcal) Methan schneller zurückgebildet wird als eine Weiterreaktion des CH_3 -Radikals erfolgt (zu Äthan oder Äthylen oder anderen Produkten, nach denen vergeblich gesucht wurde). Aus den Versuchen über die Einwirkung von D-Atomen auf Methan weiß man aber sicher, daß die Reaktion $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ mindestens eine Aktivierungsenergie von 11 kcal erfordert (vgl. S. 62).

Methan wird bei der Einwirkung sowohl photochemisch erzeugter (122a, b) wie aus der Gasentladung abgepumpter H-Atomen (22) auf zahlreiche andere Verbindungen (z. B. Alkylhalogenide) als Endprodukt erhalten, was gleichfalls als Beweis der Stabilität gegenüber H-Atomen gewertet werden muß.

C_2H_6 (129, 22) wird von H-Atomen leichter angegriffen, wobei eine starke Erwärmung eintritt; als Reaktionsprodukt wird bis zu 25% Methan neben geringen Mengen von Acetylen und Äthylen erhalten, 75% des Äthans wird nach der Reaktion wiedergefunden. Gleichzeitig verschwinden bei diesem Prozeß H-Atome in größenordnungsmäßig höherem Ausmaß, als sie für die CH_4 -Bildung erforderlich wären (s. auch S. 69). Nach Versuchen von STEACIE und PHILLIPS (116a) ist die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{D} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HD}$ etwa 6,5 Kcal.

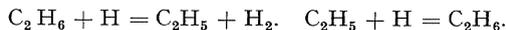
C_2H_2 . Hier ist die „katalytische“ Vernichtung der H-Atome noch offensichtlicher als beim Äthan. Die H-Atome werden durch das Acetylen schnell zur Rekombination gebracht (unter Erwärmung und starker Emission der CH- und CC-Banden); dabei wird, wie BONHOEFFER und HARTECK (22), sowie v. WARTENBERG und SCHULTZE (129) fanden, höchstens 2–3% des C_2H_2 verbraucht, und auch diesen Verbrauch wird man zum Teil auf den Angriff durch Sauerstoff zurückführen können, da ja bei diesen Untersuchungen einige Prozent Wasserdampf dem zu aktivierenden Wasserstoff beigemischt werden. Führt man die Versuche

unter Verwendung von D-Atomen aus, so findet man ein Acetylen wieder, dessen H-Atome nahezu vollständig bei dieser Reaktion ausgetauscht worden sind (59). Da dabei sichtbar das Reaktionsleuchten im Gasraum auftritt und zu dessen Anregung eine erhebliche Energie erforderlich ist, so darf man wohl annehmen, daß die exothermen Prozesse bei dieser Reaktion sich zu einem wesentlichen Teil im Gasraum abspielen. Unter dieser Annahme muß man dann schließen, daß der so schnell verlaufende Austauschprozeß wegen der zu geringen Dreierstoßzahl in Zweierstoßreaktionen vor sich gehen muß und im Zusammenhang mit dem Befund des schnellen Verbrauches der H-Atome bleibt kaum eine andere Deutung übrig, als die einer Assoziation im Zweierstoß unter Bildung eines Quasimoleküls. Eine derartige Zweierstoßassoziation ist für andere Reaktionen (Assoziationsreaktionen des Äthylens und von Äthylenderivaten) sehr wahrscheinlich gemacht worden (81, 92, 127). Wenn die D-Atome nun in Zweierstoßprozessen abwechselnd hydrierend und dehydrierend (oder in umgekehrter Reihenfolge) auf das C_2H_2 -Molekül einwirken, dann ist der Austausch wie die katalytische Wirkung für die H-Atomrekombination leicht zu verstehen. Ein Eingreifen von molekularem Wasserstoff in den Hydrierungsvorgang etwa nach $C_2H + D_2 = C_2HD + D$ ist aus energetischen Gründen auszuschließen und würde auch keinen Atomverbrauch ergeben. Der wesentliche Prozeß läßt sich dann durch die beiden folgenden Reaktionswege darstellen, die sich nur durch die Reihenfolge von Hydrierung und Dehydrierung unterscheiden.

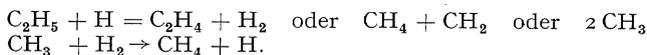


Möglicherweise werden beide Reaktionswege nebeneinander besritten. Der zweite Schritt der Reaktionsfolge b) könnte auch zum CC- oder CH-Radikal führen.

Ähnliche Prozesse sind auch bei den Reaktionen mit den anderen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich. Für Äthan z. B. ergäbe sich



Von C_2H_5 aus können auch die weiter gefundenen Abbauprodukte leicht erreicht werden:

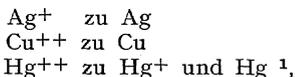


C_2H_4 . Neben einigen Prozenten C_2H_2 werden von v. WARTENBERG und SCHULTZE (129) bei Zimmertemperatur etwa 50% C_2H_6 sowie unverändertes Äthylen erhalten (s. auch Anlagerungsreaktionen).

Benzol (22) ergab bei der Reaktion mit H-Atomen etwa 20 Gewichtsprozent CH_4 , etwa 5% C_2H_2 neben kleineren Mengen von C_2H_4 und C_2H_6 (s. auch Anlagerungsreaktionen).

C_5H_{12} . Bei der Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Pentan wurden niedrigere Kohlenwasserstoffe (besonders Propan) neben C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 gefunden (22). Entsprechende Reaktionen sind wohl ganz allgemein für die Einwirkung von H-Atomen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe zu erwarten.

8. Sonstige Reaktionen¹. In wässrige Lösungen eingeleitete H-Atome reduzieren (69)



sehr schnell verbraucht werden sie von H_2O_2 - und Na_2SO_3 -Lösungen.

C. Reaktionen von H-Atomen mit O_2 und Gemischen von O_2 und H_2 .

1. Überblick über die Reaktionen bei Zimmertemperatur. Die Reaktionen von atomarem (+ molekularem) Wasserstoff mit Sauerstoffmolekülen und die sich daran anschließenden Folgereaktionen kann man als ein gutes Beispiel dafür betrachten, wie viele Reaktionswege sich für ein so einfach erscheinendes Reaktionssystem ergeben können. Bei Zimmertemperatur und darunter kommen nur folgende exotherme und thermo-neutrale Reaktionen in Frage:

Tabelle 6.

Reaktion	Wärmetönung Kcal	Aktivierungs- wärme Kcal	Darüber Untersuchungen von
(+) 1. $\text{H} + \text{O}_2 + (M) \rightarrow \text{HO}_2 + (M)$	+ 40	0	BODENSTEIN-SCHENK (FARKAS-SACHSSE (44) BATES-COOK (4)
2a) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$	0	0	
b) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$			
c) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$			
d) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$			
e) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$			
f) $2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \begin{cases} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ 2\text{OH} \end{cases}$			
(+) 3a) $\text{H} + \text{HO}_2 + (M) \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2 + (M)$	+ 101	0	GEIB-HARTECK (55b)
(+) b) $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	+ 60	~ 0	BATES-SALLEY (5)
4a) $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	+ 2		
(+) b) $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	+ 64	5	GEIB (51)
c) $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH} + \text{O}_2$	+ 24	> 5	
5a) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	+ 62	≥ 7	BODENSTEIN-SCHENK (FRANKENBERGER-KL HARDT (48), GEIB-HARTECK (55b) 'MARSHALLSche Kette'
b) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ (oder $\text{O} + \text{H}$)	+ 102		
(-) c) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	- 2		
(-) d) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	+ 38		
6. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	+ 12	(~ 7)	
7a) $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	+ 12	(~ 7)	BONHOEFFER-PEARSON
7b) $2\text{OH} + (M) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + (M)$	+ 52	(0)	
(-) 7c) $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	+ 15	> 20	(aus der Rückreaktion)
(-) 8. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	+ 26		

(+) Experimentell gesicherte, schnelle Reaktionen.

¹ H. KROEPELIN und E. VOGEL [Z. anorg. u. allg. Chem. 229, 1 (1936)] untersuchten die Einwirkung von H-Atomen auf 86 feste anorganische Verbindungen, zumeist Salze; sehr häufig wurden diese bis zum freien Metall reduziert.

Bis auf einen kleinen Teil [Nr. 4c, 5c, d, 7c und 8, gekennzeichnet durch (—)] können wohl alle diese Reaktionen bei Zimmertemperatur verlaufen.

Als Endprodukt liefern diese Reaktionen H_2O_2 und H_2O . Der Zahl der Reaktionswege entsprechend variieren die Ausbeuten und das Verhältnis, in dem diese beiden Produkte entstehen, sehr mit den Versuchsbedingungen. Als Zwischenprodukte müssen OH-Radikale und HO_2 angenommen werden. Die Existenz von OH-Radikalen ist aus zahlreichen spektroskopischen Untersuchungen (24b, 90) bekannt. Über die Reaktionen der OH-Radikale ist man heute noch ziemlich auf Vermutungen angewiesen (vgl. S. 76); man weiß im wesentlichen nur, daß sie schnell verschwinden. Die Bildung von HO_2 ist nur aus den hier zu besprechenden Versuchen und ihrer reaktionskinetischen Deutung erschlossen worden.

2. HO_2 -Bildung. Die als Vorstadium für die H_2O_2 -Bildung anzunehmende (vgl. S. 72) Bildung von HO_2 nach Reaktion 1 ist auf verschiedene Weise sichergestellt:

1. ergibt sie sich aus der Kinetik der photochemischen HCl-Bildung bei Gegenwart von Sauerstoff. Wesentlich für die Annahme eines stabilisierten Zwischenprodukts HO_2 bei dieser Reaktion war folgendes: BODENSTEIN und SCHENK (15) konnten zeigen, daß die Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 + (\text{HCl}, \text{H}_2, \text{Cl}_2) \rightarrow \text{HO}_2$ vor sich geht und nicht nur die direkten Reaktionen $\text{H} + \text{O}_2 + \text{HCl}$ (bzw. H_2 , bzw. Cl_2) $\rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$ (bzw. $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$, bzw. $\text{HCl} + \text{ClO}_2$): Die (kettenabbrechende) Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 + (M)$ konkurriert mit der Reaktion $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}$ und bedingt so die Kettenlänge der Chlorknallgasreaktion (s. S. 96). Da als dritter Stoßpartner (M) HCl, Cl_2 , H_2 für den Kettenabbruch gleich wirksam sind, andererseits aber aus dem Ausmaß der Wasserbildung geschlossen werden kann auf die einzelnen Geschwindigkeiten der Folgereaktionen des HO_2 mit HCl, H_2 , Cl_2 und diese verschieden groß gefunden werden, ergibt sich, daß die Folgereaktionen des HO_2 nicht schon bei demselben Stoß auftreten können, wie die Bildungsreaktion. Die Wärmetönung der Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$ liegt nach BODENSTEIN und SCHENK (15) zwischen 10 und 44 kcal; die in der vorangegangenen Übersicht angegebenen Wärmetönungen sind nach einem Vorschlag von BODENSTEIN aus $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + 40$ kcal berechnet.

2. FARKAS und SACHSSE (44) fanden bei Versuchen mit photochemisch (Hg-Sensibilisation) erzeugten H-Atomen, daß der Verbrauch der H-Atome (die stationäre H-Atomkonzentration wurde mit der Parawasserstoffmethode gemessen) durch die Rekombination und die Reaktion mit Sauerstoff etwa in gleicher Weise von Fremdgaszusatz abhängt. Als Verhältnis der Wirksamkeit der Dreierstöße $\text{H} + \text{H} + (M) = \text{H}_2 + (M)$ und $\text{H} + \text{O}_2 + (M) = \text{HO}_2 + (M)$ für den Verbrauch der H-Atome ergab sich das Verhältnis 500 : 1.

3. Die Hemmung der photochemischen HJ-Zersetzung durch O_2 wächst mit dem Zusatz von Fremdgas (N_2) und ist etwa proportional dem Gesamtdruck (4). Dadurch wird gezeigt, daß die Hemmungsreaktion eine Dreierstoßreaktion ist. Aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten von $\text{H} + \text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}$ und $\text{H} + \text{O}_2 + (M) = \text{HO}_2 + M$ erhält man, daß mindestens bei jedem Dreierstoß HO_2 -Bildung erfolgt (COOK und BATES). (Dieses Ergebnis steht in einem gewissen Gegensatz zu dem von FARKAS und SACHSSE. Dies könnte durch die Annahme erklärt werden, daß das H-Atom nur locker — etwa mit 10 kcal — an O_2 gebunden ist, so daß dann das HO_2 bei FARKAS und SACHSSE häufig wieder zerfallen würde, während es bei COOK und BATES sehr schnell mit HJ unter Bildung von H_2O_2 und J weiter reagieren würde.)

Wir wollen nun die Möglichkeiten einer Zerstörung von HO_2 durch H-Atome in den Reaktionen 2d—f, sowie die sehr ähnlichen Reaktionen 2a—c betrachten. Über die Geschwindigkeiten dieser 6 Reaktionen und ihr Verhältnis zueinander kann das Experiment bisher kaum Auskunft geben. Aus theoretischen Gründen muß man indessen vermuten, daß die Reaktionen 2a, b, d, e, die eine Zerreißung der O_2 -Bindung (117 kcal) herbeiführen, eine gewisse Aktivierungsenergie verlangen, also verhältnismäßig langsam sind. Dagegen erfordert die Rekombination zweier H-Atome an O_2 (2c) sicher keine und der Abbau von HO_2 (Bindungsfestigkeit 10—44 kcal) durch H-Atome (2f) vermutlich nur eine recht geringe Aktivierungswärme, so daß bei Zimmertemperatur HO_2 durch H-Atome schnell zerstört würde.

Es ist daher damit zu rechnen, daß die Reaktionen (2c) $2\text{H} + \text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$ und (2f) $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$ vorwiegen, d. h. daß bei Zimmertemperatur und hohen Atomkonzentrationen im Gasraum aus zwei H-Atomen und einem Sauerstoffmolekül H_2 und O_2 wird, obwohl bei Gelegenheit zu geeigneten Dreierstößen intermediär HO_2 entsteht. Ausschlaggebend für Folgereaktionen wird bei Zimmertemperatur die Bildung von HO_2 vielleicht nur bei niederen H-Atomkonzentrationen und hohen Dreierstoßzahlen, also etwa den Bedingungen der photochemischen Reaktion bei Drucken über 100 mm Hg.

3. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Wasser. Von den bisher ausgeführten, von H-Atomen, O_2 und H_2 ausgehenden Versuchen seien folgende Ergebnisse hervorgehoben:

a) H_2O_2 -Bildung mit H-Atomen aus der Gasentladung (55 b). 100%iges H_2O_2 (in einer von gewöhnlichem H_2O_2 verschiedenen Form, vgl. S. 78) wird erhalten bei der Anlagerung von H-Atomen aus der Gasentladung an molekularen Sauerstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasser-

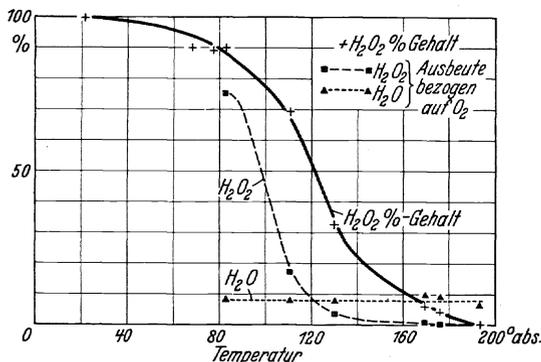
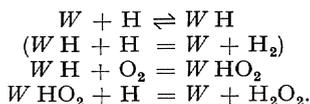


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der H_2O_2 -Bildung aus O_2 und H-Atomen aus der Gasentladung.

stoffes, wobei die H-Atome bei Überschuß von Sauerstoff vollständig zur H_2O_2 -Bildung verbraucht werden. Bei Temperaturen über 100° abs. geht die Wasserstoffsuperoxydbildung zurück, während eine daneben verlaufende Wasserbildung bei 80—200° abs. etwa im gleichen Ausmaß verläuft. Bei —80° C wird kein H_2O_2 mehr erhalten (Abb. 11).

Dreierstoßprozesse in der Gasphase allein sind zu selten, um eine derartig schnelle Reaktion — bei einem Überschuß von H-Atomen wird O_2 quantitativ verbraucht — hervorzurufen. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft H-Atome sehr schnell durch Adsorption an der Wand (W) zur Rekombination gebracht werden, während dies bei —80° C, wo unter diesen Bedingungen kein H_2O_2 entsteht, nicht der Fall ist, so gelangt man für die H_2O_2 -Bildung zu dem Mechanismus



Da die H_2O_2 -Bildung bei so tiefen Temperaturen noch äußerst schnell vor sich geht, müssen die Aktivierungswärmen der zu H_2O_2 führenden Reaktionen dabei etwa Null sein, und wenn es sich auch höchstwahrscheinlich um Wandreaktionen handelt, wird man doch daraus schließen können, daß auch die Gasreaktionen (1) $H + O_2 + (M) = HO_2 + (M)$ und (3a) $HO_2 + H + M = H_2O_2 + (M)$ höchstens geringfügige Aktivierungswärmen verlangen.

b) *Photochemische Wasserstoffsuperoxybildung.* Erzeugt man photochemisch in H_2, O_2 -Gemischen von Atmosphärendruck H-Atome, so erhält man je nach den Bedingungen wechselnde Mengenverhältnisse von H_2O_2 und H_2O . Unter geeigneten Versuchsbedingungen ist es möglich, Gemische von reichlich $3 H_2O_2 : 1 H_2O$ zu erhalten [BATES und SALLEY (5)]. Die Kettenlänge der photochemischen Wasserstoff-Sauerstoffreaktion ist (sowohl für H-Atome als O-Atome als Ausgangsstoff) bei Zimmertemperatur höchstens kurz. Erst in der Nähe der Explosionsgrenze des Knallgases werden längere Reaktionsketten erhalten (43, 122c).

Tabelle 7. Photochemische H_2O_2 -Bildung.

Strömungs- geschwindigkeit cm ³ /sec	Partialdrucke beim Verlassen des Reaktionsgefäßes in mm Hg				H_2O_2 -Gewichts- prozente	Aufenthalts- dauer im R.G. Sek.
	H_2	O_2	H_2O_2	H_2O		
BATES und SALLEY bei 10° C, Reaktionsraum 20 cm ³						
38	650	110	0,44	0,20	80	0,5
38	675	85	0,38	0,11	87	0,5
40	695	65	0,35	0,23	73	0,5
FRANKENBURGER und KLINKHARDT bei 60° C, Reaktionsraum 2000 cm ³						
~600	745	15	1,5	3,0	49	~5

Die von FRANKENBURGER und KLINKHARDT (48) angenommene Rekombination von zwei in der Reaktion $(H + O_2) + H_2 = H_2O + OH$ (5a, b) gebildeten OH-Radikalen kann höchstens die Bedeutung einer Nebenreaktion haben, da durch diese Reaktionsfolge höchstens Gemische von $1 H_2O_2 : 2 H_2O$, aber nicht Gemische von $3 H_2O_2 : 1 H_2O$ entstehen könnten.

Eine kettenmäßige H_2O_2 -Bildung durch die Reaktion $(H + O_2) + H_2 = H_2O_2 + H$ (5c, d) ist abzulehnen, denn aus der Kinetik der photochemischen Knallgasreaktion kann abgeleitet werden, daß von O_2 durch HO_2 -Bildung abgefangene H-Atome nicht wieder gebildet werden und so von neuem in den Kettenmechanismus eingreifen können (15). Aus dem Ausmaß der Wasserbildung ist bei diesen Versuchen ebenso die Reaktion (5d) $H + O_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ auszuschließen. Die Quantenausbeute der photochemischen H_2O_2 -Bildung ist sicher von 1 nicht sehr verschieden. Sie wurde von verschiedenen Autoren bestimmt (48, 85), wobei verschiedene Ergebnisse erhalten wurden (0,5—1,2 H_2O_2 pro H-Atom). Am besten gesichert erscheint die H_2O_2 -Quantenausbeute der von O-Atomen ausgehenden photochemischen Versuche von KISTIAKOWSKY und SMITH (78) (vgl. S. 83), da sie hier mit der genau bekannten Quantenausbeute der Ozonbildung zu

vergleichen ist. Aus diesem Versuche erhält man nun eine H_2O_2 -Ausbeute von höchstens $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$ pro H-Atom.

Eine Wasseroxydation (8.) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ ist aus allgemein chemischen Gründen abzulehnen. Es konnte auch direkt gezeigt werden (5, 51), daß sie nicht vor sich geht.

Daher ist die photochemische H_2O_2 -Bildung im wesentlichen sicher (ebenso wie die mit H-Atomen aus der Gasentladung) eine (direkte oder indirekte) Anlagerung zweier H-Atome an O_2 , als Hauptreaktion ist dabei (3b) $2 \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ anzusehen.

Eine Wandreaktion ist sehr unwahrscheinlich, da unter den Versuchsbedingungen von BATES und SALLEY ein in der Mitte des 8 mm weiten Reaktionsrohres erzeugtes H-Atom bis zur Diffusion an die Wand (in etwa 0,1 Sek.) im Mittel rund 10^8 Dreierstöße $\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$ hat, so daß selbst die Zugrundelegung der ungünstigsten Dreierstoßausbeute für die HO_2 -Bildung von FARKAS und SACHSSE von 1 : 500 ergibt, daß ein H-Atom 10^8 erfolgreiche Dreierstöße hat, ehe es aus der Mitte des Rohres an die Wand kommt.

Aus der Tatsache, daß bis zu 80%iges H_2O_2 gebildet wird, muß man folgern:

1. daß die Stoßausbeute der Reaktion (3b) $2 \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ mindestens 10^8 mal so groß wie die der Reaktion (5a) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ ist, da die Wasserstoffkonzentration sicher mehr als das 10^4 fache der stationären HO_2 -Konzentration betrug;

2. daß bei einem Zusammenstoß $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ seltener H_2O entsteht, als HO_2 hierbei oder bei einem Dreierstoß $\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2$ gebildet wird;

3. daß einmal gebildetes H_2O_2 nicht etwa durch HO_2 (Reaktion 4c) schnell zerstört werden kann.

Unter ausschließlicher Berücksichtigung der Reaktion (3b) $2 \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ für die Wasserstoffsperoxydbildung errechnet man schließlich aus den Versuchen von BATES und SALLEY eine stationäre HO_2 -Konzentration von 10^{-3} mm Hg oder darüber, falls man die Stoßausbeute der Reaktion 3b zu 1 oder geringer ansetzt.

Das neben H_2O_2 besonders bei den Versuchen von FRANKENBURGER und KLINKHARDT gebildete Wasser ist leicht aus einer Zersetzung von H_2O_2 durch H-Atome (vgl. S. 22) oder die Reaktion (5a, b) $\text{H} + \text{O}_2$ (bzw. HO_2) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ zu erklären.

c) *Wasserbildung durch H-Atome aus der Gasentladung und von H-Atomen eingeleitete Oxydationsreaktionen* (57). Bei der Einwirkung von atomarem Wasserstoff aus der Gasentladung auf Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen von 10–100° C fanden GEIB und HARTECK, daß bis zu 1,3 H_2O -Moleküle pro H-Atom gebildet werden, d. h.: molekularer Wasserstoff wird zur Wasserbildung mit verwandt.

Auch aus anderen Gründen erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß die Wasserbildung dabei über intermediär gebildetes H_2O_2 vor sich geht, z. B. ist die Wasserbildung keinesfalls quadratisch von der H-Atomkonzentration abhängig, ja sogar verhältnismäßig größer bei niederen H-Atomkonzentrationen (vgl. Tabelle 8).

Das Ergebnis dieser Versuche könnte ohne Rücksicht auf die photochemischen Versuche sehr gut wiedergegeben werden durch eine homogene Dreierstoßreaktion $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ oder durch die zum selben Ergebnis führenden Schritte

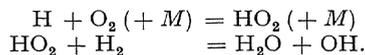


Tabelle 8. Abhängigkeit der Wasserbildung von der H-Atomkonzentration und der Temperatur.

Nr.	Ausgangsstoffe Millimol/Min.				Druck mm Hg	Entstanden Millimol/Min. H ₂ O	Ausbeute H ₂ O : H	
	Wasserstoff	Vol.-% H	O ₂	° C				
1	1,4	7	0,88	22,5	0,42	0,138	1,35	Reak- tions- raum 1100ccm
2	1,4	19	2,3	24	0,75	0,246	0,84	
3	1,4	40	2,3	21	0,89	0,475	0,68	
4	1,4	60	0,88	22	0,46	0,64	0,53	
5a	1,39	66	0,89	19	0,46	0,58		
5b	1,39	61	0,875	100	0,55	0,35		

Die Zahl der Dreierstöße war nun bei den Versuchen von GEIB und HARTECK so gering, daß jeder Dreierstoß etwa zur Wasserbildung führen müßte, wenn die Reaktion homogen wäre.

Eine so hohe Ausbeute der Reaktion ist aber sowohl mit den Versuchen von BATES-SALLEY (5) wie mit denen von FARKAS und SACHSSE (44) schwer vereinbar (vgl. S. 71, 73), man wird daher mit einer Wandreaktion rechnen müssen, sofern nicht der Wirkungsquerschnitt der Dreierstoßreaktion (vgl. S. 52 und 54) $H + O_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$ größer als 1 ist.

Bei der Einwirkung von H-Atomen auf ein Gemisch von Sauerstoff und Kohlenoxyd entsteht etwa in demselben Ausmaß und mit derselben Temperaturabhängigkeit neben dem Wasser Kohlensäure, und zwar wurde bei einigen Versuchen sogar mehr Kohlensäure als Wasser gefunden. Dies scheint auszuschließen, daß die Kohlensäure nur durch eine Folge-reaktion der durch $(H + O_2) + H_2 = H_2O + OH$ gebildeten OH-Radikale mit dem CO entsteht. Auch diese Kohlensäurebildung geht noch bei der Temperatur der flüssigen Luft, also ohne Aktivierungswärme, vor sich. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion $(H + O_2) + CO = CO_2 + OH$ für den großen Einfluß verantwortlich zu machen ist, den die Gegenwart von Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen auf die Kohlenoxydverbrennung haben.

Auch Methan und erst recht andere Kohlenwasserstoffe werden auf diese Weise durch H-Atome zur Reaktion mit Sauerstoff gebracht.

Es ist dies für das Methan deswegen bemerkenswert, weil es von H-Atomen allein wie auch von O-Atomen nur schwer angegriffen wird. Für diese Oxydation des Methans ist im Gegensatz zu der von H₂ und CO offenbar eine geringe Aktivierungsenergie erforderlich, denn sie verläuft nicht mehr bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei 100° C wird etwas mehr Methan angegriffen als bei Zimmertemperatur. Daß andere Kohlenwasserstoffe mit H-Atomen und Sauerstoffmolekülen zusammen oxydiert werden, ist weniger aufschlußreich, da diese schon mit Wasserstoffatomen schnell reagieren.

Der genaue Mechanismus dieser durch H-Atome eingeleiteten Oxydationsreaktionen ist noch nicht ausreichend geklärt. (Vgl. die entsprechenden Reaktionen mit Cl-Atomen S. 100.)

4. Reaktionen der OH-Radikale. Diese für das Verständnis der Reaktionen im H₂, O₂-System sicher wichtigen Reaktionen sind als bisher durch die Versuche noch nicht erfaßt zu bezeichnen (24, 52, 90, 101, 102).

Eine erste Abschätzung der Aktivierungswärmen einiger Reaktionen der OH-Radikale erscheint indessen möglich aus einem Vergleich einiger ähnlicher Reaktionen, deren Aktivierungswärme experimentell gesichert erscheint.

Tabelle 9.

Reaktion	Wärmetönung Kcal	Festigkeit der mit dem Eintreten einer Reaktion zu zerreißenen Bindung Kcal	Aktivierungsenergie Kcal
$H + HH \rightarrow HH + H$	+ 0	102,7	7
$Cl + HH \rightarrow ClH + H$	- 1,2	102,7	6
$O \rightarrow HH \rightarrow OH + H$	+ 0,5	102,7	~ 6
$CH_3 + HH \rightarrow CH_4 + H$		102,7	~ 8
$HO + HH \rightarrow HOH + H$	+ 12	102,7	(~ 6)
$HO + HO \rightarrow HOH + O$	+ 12	103	(~ 6)
$H + HCl \rightarrow HH + Cl$	+ 1,2	101,5	4,5
$O + HCl \rightarrow OH + Cl$	+ 1,5	101,5	~ 6
$HO_2 + HH \rightarrow H_2O + OH$	+ 62	102	≥ 7
$O + O (+ M) \rightarrow O_2 (+ M)$	+ 117	0	0
$O + O_2 (+ M) \rightarrow O_3 (+ M)$	+ 25	0	0
$H + O_2 (+ M) \rightarrow HO_2 (+ M)$	+ 40	0	0
$O + OH \rightarrow O_2 + H$	+ 15	(0)	(~ 0)
$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	+ 92	25	4

Der Vergleich dieser Reaktionen und ihrer Aktivierungsenergien macht die in der obigen Aufstellung eingeklammerten Aktivierungsenergien, für die experimentell keine Anhaltspunkte vorliegen, einigermaßen wahrscheinlich. Bei der Reaktion von $O + OH$ ist eine sehr geringe Aktivierungsenergie nur zu erwarten, da ein O-Atom sich in der Richtung der freien Valenz des OH-Radikals nach den Vorstellungen der LONDONSCHEN Theorie nähern kann, ohne daß eine Abstoßung eintritt.

5. Die Knallgasreaktion bei höheren Temperaturen. Alle in Tabelle 6, S. 70 betrachteten exothermen Zweierstoßreaktionen verlaufen — soweit man überhaupt Aussagen machen kann — mit Aktivierungswärmen unter 10 Kcal. Wenn trotzdem erst bei höheren Temperaturen die photochemische Reaktion Kettencharakter annimmt, so liegt das daran, daß bei Zimmertemperatur die Wasserstoffatome unter HO_2 -Bildung abgefangen und zusammen mit der Folgereaktion $2 HO_2 = H_2O_2 + O_2$ als Kettenträger ausgeschaltet werden.

Für die H_2, O_2 -Reaktion bei höheren Temperaturen, bei denen der thermische Zerfall in die Atome als Reaktionseinleitung wesentlich sein wird, haben wir außer den oben besprochenen Reaktionen noch die Reaktionen mit O-Atomen sowie die mit etwa 10 Kcal endothermen Reaktionen in Betracht zu ziehen, insbesondere die den Teilreaktionen der Chlorknallgaskette entsprechenden Reaktionen



b) $O + H_2 = OH + H + 1$ Kcal (Aktivierungswärme 6 Kcal). Zusammen mit der Reaktion

c) $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 12 \text{ Kcal}$ (Aktivierungswärme $\sim 6 \text{ Kcal}$) werden diese Reaktionen neuerdings als Teilreaktionen der Knallgas-kette vorgeschlagen (20). Eine Folge dieser drei Reaktionen würde im Gegensatz zum Mechanismus der Chlorknallgasreaktion und der Bromwasserstoffbildung (vgl. S. 92—96) eine dauernde Vermehrung der Zahl der Kettenträger H, OH, O ergeben. Geht man etwa von *einem* H-Atom aus, so würden nach Durchlaufen der Reaktionen a), b) und 2mal c) 3 H-Atome und 2 H₂O-Moleküle entstanden sein. Die langsamste dieser drei Reaktionen ist sicher die mit 14 Kcal endotherme Reaktion a). Da die umgekehrte Reaktion $\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$, wie wir gesehen haben, wahrscheinlich keine Aktivierungsenergie braucht, ist für die Reaktion a) mit gleicher Wahrscheinlichkeit nur eine zur Deckung der Energiebilanz dienende Aktivierungsenergie von 14 Kcal erforderlich. Entsteht irgendwo ein H-Atom, so kann es entweder von O₂ im Dreierstoß unter HO₂-Bildung abgefangen werden, oder es kann mit O₂ unter Bildung von OH + O reagieren, wenn bei dem Zusammenstoß die Energie von 14 Kcal vorhanden ist. Die Gesamtreaktion wird *dann* den Charakter einer Kettenreaktion annehmen, wenn die Reaktion a) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ schneller wird als die Reaktion $\text{H} + \text{O}_2 + M = \text{HO}_2$. Bei Atmosphärendruck ist dies etwa der Fall, bei Temperaturen, bei denen die Stoßausbeute der Reaktion a) größer als etwa 10^{-3} ist, dem Bruchteil der Zweierstöße, der gleichzeitig Dreierstoß ist und somit zur HO₂-Bildung führen kann. Diese Grenztemperatur ergibt sich somit leicht aus $10^{-3} = e^{-14000/RT}$. Man erhält so nach dieser Abschätzung als Explosionsgrenze eine Temperatur von rund 1000° abs., was mit dem experimentell festgestellten Gebiet des Explosionsbeginns gut übereinstimmen würde.

Daß sowohl H- wie O-Atome bei der Knallgasexplosion vorhanden sind, legt die Tatsache nahe, daß sowohl O₃ wie H₂O₂ durch Abschrecken der Wasserstoff-Sauerstoffflamme erhalten werden können. Weiter soll auf die thermische H₂O₂-Reaktion hier nicht eingegangen werden, es soll nur noch erwähnt werden, daß auch die Erscheinung der oberen Druckgrenze, womit man den experimentellen Befund bezeichnet, daß eine Erhöhung des Druckes über eine gewisse Grenze hinaus die minimale Explosionstemperatur heraufsetzt, sich zwanglos aus der Konkurrenz der Reaktionen

$\text{H} + \text{O}_2 + (M) = \text{HO}_2$ und $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO} + \text{O}$
erklären läßt.

D. Anlagerungsreaktionen.

Vorbedingungen für die Beobachtung von Anlagerungsreaktionen.

Die oben besprochene Wasserstoffsuperoxybildung ist ein besonders gut untersuchtes Beispiel dafür, daß Anlagerungsreaktionen nur unter ganz bestimmten günstigen Bedingungen beobachtet werden können. Die dort festgestellten Verhältnisse sind ganz allgemein — mit nur geringen Variationen — für Anlagerungsreaktionen kennzeichnend.

In zwei verschiedenen Fällen kann eine Anlagerungsreaktion durch Austauschreaktionen ganz zurückgedrängt werden:

1. dadurch, daß eine Austauschreaktion (z. B. $A + BC = AB + C$) wesentlich schneller ist als die Anlagerungsreaktion [$A + BC + (M) = ABC + (M)$];

2. dadurch, daß das Anlagerungsprodukt (evtl. ein Zwischenprodukt, z. B. HO_2) durch eine Austauschreaktion mit den Atomen wieder zerstört wird ($ABC + A = A_2 + BC$ oder $AB + AC$).

Austauschreaktionen zwischen einem Atom und einem valenzmäßig abgesättigten Molekül erfordern im allgemeinen eine Aktivierungsenergie, die in den meisten Fällen allerdings so gering ist, daß die Reaktion schon bei Zimmertemperatur schnell verläuft.

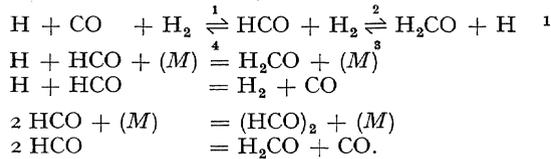
Anlagerungsreaktionen hingegen erfordern sehr häufig keine Aktivierungsenergie, sie sind aber bei Zimmertemperatur und niedrigen Drucken seltener als Austauschreaktionen, da für ihr Eintreten Dreierstöße erforderlich sind. (Dabei wollen wir die Bildung eines Quasimoleküls und dessen Stabilisierung durch einen darauffolgenden Stoß der Einfachheit halber als Dreierstoß mit vergrößertem Wirkungsquerschnitt betrachten (vgl. S. 54). Mit Erhöhung des Druckes und Erniedrigung der Temperatur wird dies Verhältnis aber im allgemeinen ganz wesentlich zugunsten der Anlagerungsreaktionen verschoben. Anlagerungsreaktionen wurden daher zumeist bei photochemischen Reaktionen, die gewöhnlich bei Drucken von 100 mm Hg bis 1 At. ausgeführt werden, oder mit H-Atomen aus der Gasentladung bei tiefen Temperaturen festgestellt. In dem letzteren Falle wurden dabei mittels der auf S. 58, Abb. 9 angegebenen Anordnung in einer ganzen Reihe von Fällen sehr unbeständige, schon bei tiefen Temperaturen sich zersetzende Verbindungen erhalten, die bisher noch nicht beobachtet waren. In einigen Fällen kann noch nicht sicher entschieden werden, ob ein Gemenge verschiedener Reaktionsprodukte oder eine instabile, in diese Verbindungen zerfallende Anlagerungsverbindung vorlag.

$H + O_2$ (vgl. S. 72 und 73). Für das bei der Anlagerung von H-Atomen aus der Gasentladung bei tiefen Temperaturen erhaltene, unbeständige, schon bei $-115^\circ C$ in Wasser und Sauerstoff sich zersetzende Produkt der Zusammensetzung H_2O_2 wurde die Strukturformel $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O=O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$ vorgeschlagen (55b).

Unter Reaktionsbedingungen, die am ehesten mit denen der photochemischen Reaktion bei Atmosphärendruck verglichen werden können, wurde die Bildung von (gewöhnlichem) H_2O_2 schon vor langer Zeit beobachtet, und zwar von TRAUBE (126, 45) bei der kathodischen Reduktion von Sauerstoff in wäßriger Lösung und von FISCHER und WOLF (46) bei dem Durchgang stiller Entladungen, besonders bei tiefen Temperaturen, durch Gemische von 97% H_2 und 3% O_2 . Ebenso kann H_2O_2 aus dem bei der photochemischen Chlorknallgasreaktion auftretenden H-Atomen gebildet werden (87).

H-Atome mit CO. Mit H-Atomen aus der *Gasentladung* wird bei tiefen Temperaturen keine Anlagerungsverbindung erhalten (55c), wohl

aber liefern *photochemisch* erzeugte H-Atome Formaldehyd und Glyoxal (47); die Aldehydausbeute ist bei höheren Temperaturen schlechter als bei Zimmertemperatur. FARKAS und SACHSSE (44) fanden (vgl. die Verhältnisse bei der HO₂-Bildung, S. 71), daß nur für etwa jeden 5000. Dreierstoß zwischen H-Atomen und CO ein H-Atom endgültig verschwindet. Die Festigkeit eines H-Atoms am CO in dem HCO-Molekül ist wahrscheinlich nur gering [vgl. (47)], daher wird ein HCO-Molekül möglicherweise leicht zerfallen. Zu rechnen ist mit den Reaktionen



Da bei tiefen Temperaturen und hohen H-Atomkonzentrationen keine Formaldehyd- oder Glyoxalbildung beobachtet wurde, erfordert entweder die HCO-Bildung eine Aktivierungswärme oder die HCO-Zerstörung durch H-Atome keine Aktivierungswärme.

Ähnlich unbeständige Verbindungen wie das aus H-Atomen und Sauerstoff ausgefrorene Wasserstoffsuperoxyd wurden unter denselben Versuchsbedingungen (Gesamtdruck 0,3 mm Hg, H-Atompartialdruck 0,1 mm Hg, Temperatur der flüssigen Luft) erhalten bei der Anlagerung von H-Atomen an

NO (66) das Reaktionsprodukt HNO bzw. (HNO)_x zersetzte sich beim Erwärmen über -95° C;

Hg (55a), das gefundene bis zu 70%ige HgH zersetzte sich vollständig zwischen -125° C und -100° C;

HCN (55c). Das Reaktionsprodukt der Bruttozusammensetzung CNH₃ zerfiel oberhalb -60° C.

(55c). Ebenso wurden Anlagerungsverbindungen erhalten aus H-Atomen und CN₂ sowie SO₂. Benzol und Äthylen werden bei der Temperatur der flüssigen Luft hydriert, während bei Zimmertemperatur (vgl. S. 69), insbesondere bei Benzol, auch Austauschreaktionen vorkommen.

(55c) C₂H₂, NH₃, CH₃NH₂, N₂O gaben mit H-Atomen aus der Gasentladung bei tiefer Temperatur keine Anlagerungsverbindungen.

Es wäre natürlich denkbar, daß zwar Anlagerungsverbindungen entstehen, z. B. NH₄ oder C₂H₃ (vgl. S. 69), diese aber auch bei der tiefen Temperatur der flüssigen Luft von den in großem Überschuß vorhandenen Atomen schneller zerstört als gebildet werden. Von FARKAS und HARTECK

¹ Diese Reaktionen sind wahrscheinlich alle annähernd thermoneutral. Unter dieser Voraussetzung muß, da der Schritt 3 oder 3 + 4 schnell vor sich geht (vgl. S. 66), dann auch 2 oder 1 + 2 möglich sein. Da die Formaldehydbildung 1 (oder 1 + 2) zur Voraussetzung hat, würden H-Atome also ein Katalysator für die Bildung (wie natürlich auch den Zerfall) von Formaldehyd sein (vgl. auch die photochemische Phosgenbildung, S. 100).

wurde zur Deutung ihrer Ergebnisse bei der kinetischen Untersuchung der photochemischen Ammoniakzersetzung eine Anlagerung von H-Atomen an NH_3 unter Bildung von NH_4 vorgeschlagen.

Die Bildung von Metallhydriden aus Metalldämpfen mit H-Atomen aus der Gasentladung wurde von PIETSCH (93) und PEARSON (44a) beschrieben.

VII. Sauerstoffatome.

Sauerstoffatome kann man photochemisch unter wohl definierten Bedingungen durch Bestrahlung von O_2 mit Aluminiumfunkenlicht erzeugen. Die meisten Reaktionen sind indessen bekanntgeworden aus Untersuchungen insbesondere von HARTECK und KOPSCH (67), die aus der Gasentladung abgepumpte O-Atome verwandten.

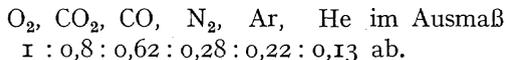
Bei den stillen Entladungen, die schon seit langer Zeit zur Erzeugung von Ozon Verwendung finden, wird wahrscheinlich ebenso eine Zerlegung des Sauerstoffs in die Atome stattfinden. Hier hat man aber auch mit der Möglichkeit von Reaktionen angeregter O_2 -Moleküle zu rechnen, die offenbar auch eine Rolle spielen bei der photochemischen Ozonbildung bei Bestrahlung von Sauerstoff mit Licht von einer Wellenlänge, die noch nicht ganz dem Gebiet der kontinuierlichen Absorption entspricht. Die Bildung von O-Atomen ist sicher auch maßgeblich für die Erklärung der Ozonbildung auf thermischem Wege (65a).

Die Versuche von HARTECK und KOPSCH haben gezeigt, daß O-Atome in ihrem Reaktionsvermögen den H-Atomen durchaus nicht nachstehen. Bei der Deutung der Versuche muß berücksichtigt werden, daß für O-Atome auch die Möglichkeit besteht, mit beiden freien Valenzen ein Molekül gleichzeitig anzugreifen.

A. Rekombination und Ozonbildung.

Neben der Rekombination von 2 O-Atomen miteinander ist die Anlagerung von O-Atomen an O_2 für den homogenen Verbrauch von O-Atomen maßgeblich. Beide Reaktionen sind Dreierstoßreaktionen, die keine Aktivierungsenergie erfordern. Bei großen O_2 -Drucken verschwinden die O-Atome daher größenordnungsmäßig schneller als H-Atome unter gleichen Bedingungen; sie werden dabei quantitativ zur Ozonbildung verbraucht, während bei relativ hohen O-Partialdrucken bei mittleren Temperaturen (Zimmertemperatur) kaum Ozon entsteht, da dieses von O-Atomen wieder zerstört wird.

Die Wirksamkeit als Dreierstoßpartner bei der Ozonbildung aus O-Atomen und O_2 nimmt nach KISTIAKOWSKY (77) in der Reihenfolge



B. Austauschreaktionen.

Reaktion mit O_3 . Sowohl aus photochemischen Versuchen (108) wie aus Versuchen mit O-Atomen aus der Gasentladung (65a) wurde ermittelt, daß die Reaktion $\text{O} + \text{O}_3 = 2 \text{O}_2$ bei Zimmertemperatur recht

schnell vor sich geht. Die geringe Aktivierungsenergie von etwa 4 Kcal¹, die für das Eintreten der Reaktion erforderlich ist, reicht aber aus, um die Reaktion bei tiefen Temperaturen schließlich ganz zu unterdrücken. So wird bei der Temperatur der flüssigen Luft auch bei niederen Drucken eine beträchtliche Ausbeute an Ozon bei der Einwirkung von O-Atomen auf O₂ erhalten. Die Reindarstellung von Ozon ist bei diesen Reaktionsbedingungen sehr bequem, da man bei niedrigem Druck mit Hilfe der Gasentladung relativ große Mengen von O-Atomen leicht erzeugen kann.

Reaktion mit H₂ und OH. Da die beiden Möglichkeiten O-Atome zu erzeugen (photochemisch, Gasentladung) verschiedene Versuchsbedingungen zur Voraussetzung haben, ist es nicht erstaunlich, wenn die erhaltenen Resultate der auf verschiedene Weise durchgeführten Versuche ähnlich voneinander abweichen, wie dies bei der Einwirkung von H-Atomen auf Gemische von O₂ und H₂ der Fall ist.

Wir wollen zunächst die leichter zu übersehenden Versuche von HARTECK und KOPSCH (67) mit *O-Atomen aus der Gasentladung bei Gesamtdrucken von etwa 1 mm Hg* betrachten. Ihr Ergebnis ist:

1. Obwohl bei Zimmertemperatur nur wenig Wasser bei der Reaktion von H₂ mit O-Atomen erhalten wird, setzt der Zusatz von Wasserstoff zum atomaren Sauerstoff das Nachleuchten, das von der Konzentration der O-Atome abhängig ist, merklich herunter.

2. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Wasserbildung, die bei 184° C etwa 50 mal so schnell verläuft wie bei Zimmertemperatur, errechnet man eine Aktivierungswärme von 6 ± 1 Kcal, während aus der Stoßausbeute eine solche von etwa 10 Kcal erhalten wird.

3. Die geringe Wasserbildung kann nicht verursacht sein durch eine Rückersetzung von Wasser: $O + H_2O = O_2 + H_2$, da Wasser von O-Atomen nicht angegriffen wird. Die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion beweist, daß die für die Wasserbildung wesentliche Reaktion eine Zweierstoßreaktion sein muß, denn nur Dreierstoßreaktionen mit Aktivierungsenergien unter 2 Kcal können unter diesen Bedingungen eine Rolle spielen. Von HARTECK und KOPSCH wird die Reaktion 1a) als Primärreaktion angegeben. Es steht eine ganze Reihe von Möglichkeiten offen:

- 1 a) $O + H_2 = OH + H$,
- 1 b) $O + H_2 + O = 2 OH$,
- 1 c) $O + H_2 + O_2 = OH + HO_2$.

Diese Reaktionen führen alle zur Bildung von OH.

Die Folgereaktionen:

- 2) $OH + H_2 = H_2O + H$,
- 3) $2 OH = H_2O + O$,
- 4) $OH + O = O_2 + H$

¹ EUCKEN und PATAT [Z. physik. Chem. B 33, 459 (1936)] finden $6,16 \pm 0,5$ Kcal.

erzeugen Wasser (2, 3) oder unter Verbrauch eines weiteren O-Atoms H-Atome. Eine Aufeinanderfolge der Reaktionen 1a) oder b) und 4) würden O-Atome verbrauchen und nur H-Atome liefern. Die Reaktion 4), die auch schon von KASSEL zur Deutung dieser Versuche herangezogen wurde, haben wir bereits an anderer Stelle betrachtet und für sie eine höchstens sehr geringe Aktivierungsenergie erwartet, sie wird daher die Reaktionen 2) und 3) ganz zurückdrängen und ist dafür verantwortlich zu machen, daß die O-Atome schneller verschwinden als der Wasserbildung entspricht. Da aus H-Atomen, O_2 und H_2 Wasser

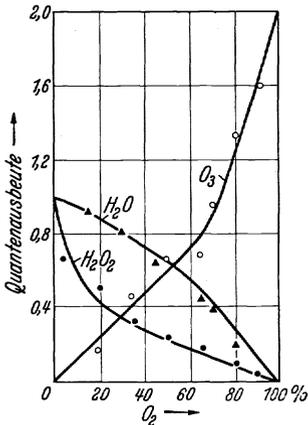


Abb. 12 a. 1719—25 Å.
 $p_{H_2} + p_{O_2} = 1 \text{ at.}$

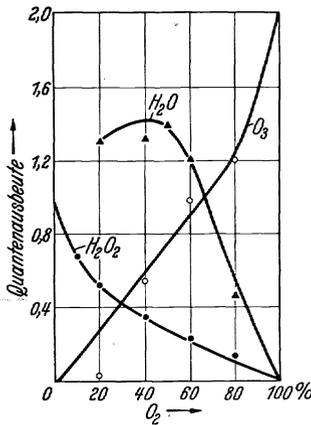


Abb. 12 b. 1719—25 Å.
 $p_{H_2} + p_{O_3} = 0,25 \text{ at.}$

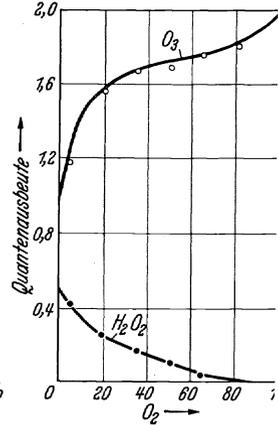


Abb. 12 c. 1854—62 Å.
 $p_{H_2} + p_{O_3} = 1 \text{ at.}$

Abb. 12 a—c. Quantenausbeuten der gleichzeitigen photochemischen O_3 — H_2O_2 — H_2O -Bildung nach KISTIAKOWSKY und SMITH (78).

entsteht (vgl. S. 74), ist die von HARTECK und KOPSCH beobachtete Wasserbildung dann im wesentlichen als eine Folgereaktion der gebildeten H-Atome aufzufassen und die Aktivierungswärme der H-Atome liefernden Reaktion 1a) ist für den Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion verantwortlich. Die Reaktion 4) $O + OH = O_2 + H$ kann leicht erklären, daß bei der Einwirkung von O-Atomen auf wasserstoffhaltige Substanzen über OH und H-Atome sehr häufig molekularer Wasserstoff entsteht.

Bei der photochemischen Reaktion erhält man längere Reaktionsketten erst bei denselben, schon nahe an der Explosionsgrenze des Wasserstoff-Sauerstoffgemisches liegenden Temperaturen, wie bei der Einleitung der Reaktion durch H-Atome (43). Bei mittleren Temperaturen entsteht Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Wasser (78).

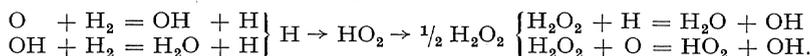
KISTIAKOWSKY und SMITH bestrahlen mit dem Aluminiumfunken (in N_2) ein schnell strömendes H_2 , O_2 -Gemisch von 0,25 bis 1 at., dessen Mischungsverhältnis variiert wird und finden (vgl. Abb. 12a und b): 1. für reines O_2 ist die Ausbeute erwartungsgemäß 2 O_3 pro Quant; 2. bei der Annäherung auf reines H_2 geht die O_3 -Ausbeute auf 0 zurück,

während die H_2O_2 -Ausbeute sich der Quantenausbeute 1 nähert. 3. Bei allen Mischungsverhältnissen wird mehr Wasser als Wasserstoffsperoxyd erhalten. Die Wasserbildung wird im Vergleich zur H_2O_2 -Bildung bei geringerem Druck stärker.

Die oben angeführte Dreierstoßreaktion 1c) wurde von KISTIAKOWSKY und SMITH (78) dazu herangezogen, das Verhältnis der H_2O_2 - und O_3 -Bildung bei ihren photochemischen Versuchen zu erklären. Diese Autoren glauben ihren Befund auf die Konkurrenz der beiden Reaktionen

1c) $\text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ und 1d) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{O}_3$
sowie Folgereaktionen zurückführen zu müssen.

Ihre Versuchsergebnisse lassen sich aber auch ganz zwanglos darstellen durch die Reaktionsfolge



Die einzelnen Schritte sind sicher möglich und würden genügen, um die Ergebnisse von KISTIAKOWSKY und SMITH zu erklären; die Heranziehung der zweifelhaften Reaktion 1c) $\text{O} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$ erscheint demnach überflüssig.

Da die H_2O_2 -Bildung ganz unabhängig von genauen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus sicher über HO_2 erfolgt, kann man bei diesen Versuchen aus der bis nur gegen 1 gehenden Quantenausbeute für die H_2O_2 -Bildung den MARSHALLSchen Wasserstoffsperoxyd-Kettenmechanismus $\text{HO}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$ besonders sicher ausschließen, da man hier an Hand der Ozonausbeute einen zuverlässigen Maßstab für die Errechnung der Quantenausbeute hat.

Bei Bestrahlung von O_2 , H_2 -Gemischen mit Aluminiumfunkenlicht, dem durch das Zwischenschalten einer Luftschicht das Spektralgebiet der kontinuierlichen O_2 -Absorption entzogen wurde, erhielten KISTIAKOWSKY und SMITH für Wasserstoffprozentgehalte von 0—100 Ozonquantenausbeuten von 2—1, Wasserstoffsperoxyd-Quantenausbeuten von 0—0,5 (vgl. Abb. 12 c). Es ist dies recht einfach dadurch zu erklären, daß bei der Entstehung eines Sauerstoffatoms bereits ein Molekül O_3 mitgebildet wird. Ein Lichtquant erzeugt in diesem Spektralgebiet nicht zwei O-Atome, sondern ein angeregtes O_2 -Molekül. Dieses liefert bei einem Zusammenstoß mit einem normalen O_2 -Molekül $\text{O}_3 + \text{O}$, was zur Folge hat, daß die Quantenausbeute für Licht dieses Spektralbereiches ein O_3 + die Hälfte der Quantenausbeute des von O_2 kontinuierlich absorbierten Lichtes beträgt.

H_2O_2 (53). Etwa ebenso schnell wie von Wasserstoffatomen wird H_2O_2 von Sauerstoffatomen angegriffen, die Aktivierungswärme ist ≤ 5 Kcal. Die beiden Reaktionsmöglichkeiten $\text{O} + \text{H} \cdot \text{OOH} = \text{OH} + \text{OOH}$ und $\text{O} + \text{HO} \cdot \text{OH} = \text{HOO} + \text{OH}$, bei denen also verschiedene Bindungen des H_2O_2 -Moleküls getrennt werden, führen zu denselben Reaktionsprodukten $\text{OH} + \text{HO}_2$.

Als Endprodukte der Reaktion zwischen Sauerstoffatomen und H_2O_2 bei Drucken um 0,5 mm und etwa 35°C werden Wasser, Wasserstoff und Wasserstoffsperoxyd erhalten, wobei zum mindesten ein Teil des Wasserstoffsperoxyds, das ziemlich dicht hinter der Reaktionszone ausgefroren wurde, aus H-Atomen und O_2 zurückgebildet worden war [was leicht daraus

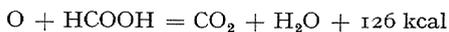
festgestellt werden konnte, daß das Wasserstoffsuperoxyd sich in der un-stabilen Form (vgl. S. 75) befand]. Daß H-Atome dabei auftreten, ist auch schon daraus zu folgern, daß Wasserstoff bei dieser Reaktion entsteht, da dieser wohl kaum in molekularer Form bei der Reaktion entstanden sein kann. Für die Bildung der Wasserstoffatome kommt in erster Linie wohl die Reaktion $O + OH = O_2 + H$ in Betracht, wenn auch damit zu rechnen wäre, daß das HO_2 -Radikal bei oder bald nach seiner Entstehung in H-Atome und O_2 zerfallen könnte.

CH₂O (53). Sehr ähnlich und mindestens ebenso schnell wie mit Wasserstoffsuperoxyd verläuft die Reaktion von O-Atomen mit Formaldehyd unter denselben Versuchsbedingungen. Wieder entsteht atomarer Wasserstoff, der unter geeigneten Bedingungen als Wasserstoffsuperoxyd in der un-stabilen Form abgefangen werden kann.

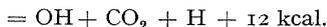
Als Primärreaktion hat man die Reaktion $O + H_2CO = OH + HCO$ zu betrachten, da CO_2 nur in verhältnismäßig geringen Mengen ($\sim 25\%$) neben CO und H_2 ($\sim 40\%$) gebildet wird. Auch hier können die Wasserstoffatome herrühren aus der Reaktion $O + OH = O_2 + H$, sowie einem Zerfall von CHO in CO + H. Die Wasserstoffatome können ihrerseits weiter reagieren mit Formaldehyd (vgl. S. 66), sehr wahrscheinlich auch die OH-Radikale.

Die CO_2 -Bildung ist möglicherweise ganz auf Folgereaktionen $H + O_2 + CO \rightarrow CO_2$ (vgl. S. 75) zurückzuführen.

HCOOH (53). Bei der Einwirkung von O-Atomen auf Ameisensäure entsteht dagegen CO_2 als Hauptprodukt ($\sim 90\%$), während die CO-Bildung nur eine Nebenreaktion ist; da auch hier etwas Wasserstoff als Endprodukt erhalten wird, ist die CO-Bildung wahrscheinlich auf die Reaktion von H-Atomen mit HCOOH zurückzuführen (vgl. S. 66). Als Hauptreaktion ist anzunehmen



oder



Sie erfordert eine Aktivierungswärme von 6—7 kcal.

HCl und HBr (67) reagieren mit O-Atomen unter Bildung von Wasser und Cl_2 bzw. Br_2 . Unter den Versuchsbedingungen von HARTECK und KOPSCHE wurde HBr vollständig, HCl nur teilweise umgesetzt. Die Aktivierungswärme beträgt für die Reaktion mit HBr höchstens 4 kcal (s. auch unter Anlagerungsreaktionen), für HCl würde man aus der Größe des Umsatzes eine solche von etwa 6 kcal errechnen. Doch ist es auch denkbar, daß über OH-Radikale und H-Atome (vgl. S. 81, 82) HCl zurückgebildet wird.

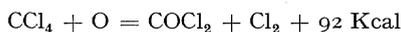
HCN und (CN)₂ (67) reagieren mit O-Atomen ziemlich langsam (Aktivierungswärme schätzungsweise 6—7 Kcal), wobei CN-Banden emittiert werden. Als Reaktionsprodukt werden außer CO, CO_2 und Wasser auch Stickoxyde gebildet.

NH₃ (67). Ammoniak reagiert mit O-Atomen (Aktivierungswärme etwa 6 Kcal), wobei eine explosive Verbindung, wahrscheinlich HNO oder NH_3O , erhalten wird (s. auch unter Anlagerungsreaktionen).

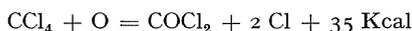
H_2S und CS_2 (67) reagieren bei Zimmertemperatur sehr schnell mit O-Atomen unter Emission eines blauen kontinuierlichen Lichtes, das sich bis ins Ultraviolett hinein erstreckt. Als Reaktionsprodukte werden S, SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2O , CO und CO_2 dabei gefunden.

CO reagiert bei Zimmertemperatur (67) und auch bei der Temperatur der flüssigen Luft (55c) nur sehr langsam mit O-Atomen aus der Gasentladung (67).

CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl . Tetrachlorkohlenstoff wird ähnlich schwer von O-Atomen angegriffen wie Methan. (Aktivierungsenergie schätzungsweise 6—7 Kcal). Da als Reaktionsprodukt Phosgen und Chlor im Verhältnis 1 : 1 erhalten wurde, scheint in diesem Fall eine direkte Substitution zweier Cl-Atome durch ein O-Atom etwa in der Reaktion



oder auch



stattzufinden.

Sehr schnell (Aktivierungswärme kleiner als 5 Kcal) reagieren CHCl_3 und CH_2Cl_2 . Für diese Reaktionen können ähnliche Substitutionsreaktionen angenommen werden wie für CCl_4 , doch sind die Verhältnisse hier wegen der Folgereaktionen weniger durchsichtig. Aus Chloroform entsteht COCl_2 , HCl und Cl_2 , aus Methylenechlorid H_2 , H_2O , HCl, Cl_2 , CO, CO_2 , COCl_2 . Der hier gefundene Wasserstoff könnte außer durch Substitution zweier H-Atome durch ein O-Atom auch durch die Reaktion $\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$ entstanden sein. CH_3Cl reagiert nur langsam (Aktivierungsenergie 5—6 Kcal).

Kohlenwasserstoffe (67). Bei der Einwirkung von O-Atomen ergibt sich etwa dieselbe Abstufung in der Reaktionsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe wie bei der von H-Atomen.

Acetylen und *Benzol* werden quantitativ von überschüssigen O-Atomen aufgebraucht (Aktivierungsenergie < 4 Kcal).

Gesättigte höhere Kohlenwasserstoffe reagieren nicht ganz so schnell (Aktivierungswärme für *Pentan* und *Hexan* etwa 5 Kcal). Noch weniger schnell reagiert *Äthan*, am langsamsten ist wieder *Methan*, dessen Umsatz durch Temperaturerhöhung etwa im gleichen Ausmaß gesteigert wird wie die Wasserbildung aus O-Atomen und Wasserstoff.

Bei allen Kohlenwasserstoffen mit Ausnahme von Methan wurde ein Reaktionsleuchten beobachtet, das am stärksten bei Acetylen war. Bei der Reaktion mit Pentan wurden OH- und CH-Banden festgestellt, mit Acetylen und Benzol OH-, CH- und CC-Banden. Gebildet wird H_2O , CO, CO_2 und H_2 , evtl. auch CH_4 , das bei der Anordnung von HARTECK und KOPSCH (Analyse durch Verbrennung) neben CO und H_2 nicht hätte festgestellt werden können.

CO und CO_2 werden bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit O-Atomen häufig in etwa gleichem Ausmaß gebildet. Das CO_2 kann dabei nicht durch Oxydation von CO mit O-Atomen gebildet sein, da diese unter den Reaktionsbedingungen nur bestenfalls 5% des gebildeten CO in CO_2 hätten umwandeln können. Das CO_2 muß daher gebildet worden sein entweder aus Zwischenprodukten (z. B. HCOOH , S. 84) oder durch Oxydation von CO durch OH oder schließlich durch Einwirkung von H-Atomen, die

aus OH- und O-Atomen gebildet wurden; denn H-Atome können ja (vgl. S. 75) zusammen mit O_2 eine Oxydation von CO bewirken. Der gebildete Wasserstoff muß wie bei der Reaktion mit CH_2Cl_2 entweder aus der Reaktion $O + OH = O_2 + H$ oder aus der Substitution zweier H-Atome durch ein O-Atom erklärt werden.

Methyl- und Äthylalkohol (67) reagieren sehr schnell, die Reaktionsprodukte sind dieselben wie bei den Kohlenwasserstoffen; bei der Reaktion mit Methylalkohol wurde eine besonders starke Emission der OH-Banden beobachtet.

C. Anlagerungsreaktionen mit O-Atomen (55c).

Für die Bildung von Anlagerungsverbindungen der O-Atome sind die gleichen Bedingungen maßgeblich wie bei H-Atomen (vgl. S. 77). $O + O_2 = O_3$ s. S. 80.

CO, NO, SO_2 geben bei der Temperatur der flüssigen Luft nur in sehr mäßigem Umfang (höchstens der Anzahl der Dreierstöße entsprechend) die bekannten höheren Oxyde, deren Bildung auch bei höheren Temperaturen beobachtet wird.

Bei einer ganzen Reihe von Substanzen wurden mit O-Atomen aus der Gasentladung bei tiefen Temperaturen Produkte erhalten, die sich ähnlich wie die mit H-Atomen erhaltenen Anlagerungsprodukte (vgl. S. 78) bei höheren (immerhin für chemische Reaktionen noch sehr tiefen) Temperaturen unter Gasentwicklung zersetzen.

Nach der vollständigen Zersetzung fanden sich meist sehr zahlreiche Reaktionsprodukte nebeneinander vor, deren qualitative und quantitative Analyse nicht so weit vorgetrieben wurde, daß in irgendeinem Fall ein bestimmtes, wohl definiertes Anlagerungsprodukt mit Sicherheit angegeben werden könnte. Die nach der vollständigen Zersetzung nach dem Erwärmen der ausgefrorenen Reaktionsprodukte gefundenen Substanzen sind zum Teil auch als Zwischenprodukte der Verbrennung der betreffenden Substanzen ermittelt worden (z. B. CO, HCOOH, H_2CO) und sind auch als Zwischenprodukte der betreffenden Reaktion mit O-Atomen bei höheren Temperaturen anzunehmen.

Unbeständige Anlagerungsverbindungen wurden erhalten: bei der Temperatur der flüssigen Luft mit:

C_2H_2 . Das Anlagerungsprodukt von der Zusammensetzung etwa $C_2H_2O_2$ zersetzte sich oberhalb $-90^\circ C$ in H_2O , HCOOH und $(CHO)_2$, neben wenig CO, $CO_2C_2H_2$.

C_2H_4 . Endprodukte nach der vollständigen Zersetzung: Acetaldehyd, $(CH_2)_2O$, H_2CO , CO.

NH_3 , CH_3NH_2 , $(CH_3)_3N$, möglicherweise auch HCl, sowie mit

Benzol, das noch besser bei $-80^\circ C$ reagierte, wobei etwa 3 O-Atome pro Benzolmolekül angelagert wurden. Es zersetzte sich oberhalb $-30^\circ C$ unter Bildung von CO, CO_2 , H_2O , HCOOH und eines festen Produktes der Bruttozusammensetzung etwa C_6H_6O $3,5 \cdot 0,25 H_2O$. Überschüssiges Benzol liefert bei Zimmertemperatur mit Sauerstoffatomen zum Teil Phenol (53).

VIII. N-Atome.

Nur die Herstellung in der Gasentladung ermöglichte es bisher, das Verhalten von N-Atomen unter definierten Bedingungen zu untersuchen, und selbst dabei ist man vor Störungen durch Reaktionen der über die Dissoziationsenergie des N_2 angeregten metastabilen N_2 -Moleküle nicht sicher. So ist es nicht erstaunlich, daß die Ergebnisse über Reaktionen mit Stickstoffatomen mehr qualitativen als quantitativen Charakter haben. Der Bericht von KNESER¹ über N-Atome ist hier nur in wenigen Punkten zu ergänzen.

Rekombination.

Eine große Literatur ist um die Rekombination der N-Atome und das dabei beobachtete Nachleuchten entstanden. Folgendes scheint fest-zustehen:

1. Stickstoff, der keine Atome, sondern nur metastabile Moleküle enthält, leuchtet nicht nach.
2. An dem Nachleuchtprozeß ist nur Stickstoff beteiligt und nicht am Ende Verunreinigungen, jedoch ist die Gegenwart minimaler Mengen von Verunreinigungen für die Vergiftung der Wandkatalyse erforderlich.
3. Die Rekombination wird durch schwache elektrische Entladungen beschleunigt und damit ein Nachleuchten abgeschwächt.

Der folgende Mechanismus ist für die Entstehung des Nachleuchtens nach CARIO (25) wahrscheinlich: bei der Rekombination von zwei normalen Atomen im Dreierstoß mit einem normalen Molekül entstehen metastabile Moleküle (Anregungsenergie 6,14 V.). Beim Zusammenstoß zweier derartiger metastabiler Moleküle entstehen ein normales und ein mit 3,56 V. angeregtes Atom oder zwei Atome mit je 2,37 V. Anregungsenergie. In einem Stoßprozeß zweiter Art zwischen einem metastabilen Molekül (6,14 V.) und einem metastabilen Atom kann die Anregungsenergie des Moleküls weiter auf 9,7 bzw. 8,5 V. erhöht werden. Das Nachleuchten tritt ein bei einem Übergang dieser über die Dissoziationsenergie des Stickstoffs angeregten Moleküle in tiefere Energieniveaus. Die atomverbrauchende Reaktion ist danach ein Dreierstoßprozeß und dadurch ist die Dauer des Nachleuchtens bestimmt.

Die Reaktionen von N-Atomen (aus der kondensierten Gasentladung) mit Wasserstoff und NH_3 wurde eingehend von STEINER (und DIXON) untersucht. Sowohl die Bildung von NH_3 (119), wie die von N_2H_4 (119) als auch der Abbau von NH_3 (29) verlaufen mit einer recht geringen Ausbeute.

Ammoniak wurde nur erhalten, wenn dem Strom aktivierten Stickstoffs (etwa 10% N) atomarer Wasserstoff beigemischt wurde. Bei der Zumischung von molekularem Wasserstoff entstanden lediglich gerade noch quantitativ zu erfassende Mengen von Hydrazin [andere Autoren (134) fanden gar kein Hydrazin], dessen Menge bei steigender H-Atomkonzentration gleich blieb, während die NH_3 -Bildung der H-Atomkonzentration etwa proportional war. Hydrazin- und Ammoniakbildung blieben aus, wenn der Stickstoff nur mit einer gewöhnlichen Wechselstromentladung aktiviert wurde. Eine

¹ KNESER, O.: Erg. exakt. Naturwiss. 8, 232f. (1929).

spätere Arbeit von DIXON (28) hat gezeigt, daß N_2H_4 bei Zimmertemperatur sehr schnell durch H-Atome unter Bildung von NH_3 und N_2 zerstört wird.

Es ist daher schon aus diesem Grund zu verstehen, daß N_2H_4 bei Gegenwart von H-Atomen bei Zimmertemperatur nur mit sehr schlechter Ausbeute entstehen kann. Aus den Versuchen von STEINER ist nicht zu entnehmen, bei welcher Temperatur die NH_3 - und N_2H_4 -Bildung vor sich geht, es wäre aber durchaus damit zu rechnen, daß die Reaktionen erst bei der Temperatur der flüssigen Luft im Ausfriergefäß verlaufen, welches von dem Reaktionsgemisch schon nach etwa $\frac{1}{10}$ Sek. erreicht wurde (vgl. Anlagerungsreaktionen bei H- und O-Atomen, S. 78 und 86).

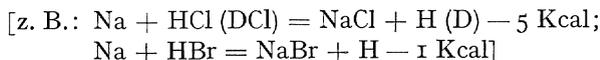
Ammoniak wurde von aktivem Stickstoff bis zu 5% zersetzt. Als wahrscheinliche Reaktion dafür wird die Rekombination von 2 N-Atomen an einem NH_3 -Molekül angegeben.

IX. Na-Atome.

Eine große Anzahl von Reaktionen wurde mit der auf S. 57, Abb. 7 beschriebenen oder sehr ähnlichen Versuchsanordnungen untersucht. Die Arbeiten auf diesem Gebiet gingen hervor aus den Untersuchungen von POLANYI und Mitarbeitern über die Erzeugung hochverdünnter Flammen durch Natriumdampf.

Reaktion mit Halogenverbindungen. (70—73, 105). Alle untersuchten Reaktionen sind Zweierstoßreaktionen, die schematisch nach $Na + RX = NaX + R$ verlaufen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle zusammengefaßt, in der die angegebenen Aktivierungswärmen etwa auf ± 1 Kcal aus der Stoßausbeute unter Annahme eines sterischen Faktors τ errechnet sind.

Für die Reaktion von Natrium (und auch Kalium), Magnesium, Cadmium und Zink mit den *Halogenen* und den *Halogenwasserstoffen* sind keine nennenswerten oder bei endothermen Reaktionen



keine wesentlich über die Wärmetönung hinausgehenden Aktivierungsenergien erforderlich. Bei den *Halogenalkylen* (vgl. Reaktionen mit H, S. 65) nimmt die Reaktionsfähigkeit zu in der Richtung von F, Cl, Br, J.

Bei den *Chloralkylen*, von denen besonders zahlreiche Vertreter untersucht wurden, erhielt man folgende Gesetzmäßigkeiten:

Die Reaktionsfähigkeit nimmt zu

1. mit der Anzahl der in einen Kohlenwasserstoff eingeführten Cl-Atome, und zwar bei gleicher Zahl der Cl-Atome, je näher die Cl-Atome einander sind; die größte Reaktionsfähigkeit haben also die Verbindungen, bei denen die Cl-Atome am gleichen C-Atom gebunden sind;
2. mit der Länge der Kette (Anzahl der C-Atome) (bei Br- und J-Verbindungen wird die Reaktion durch Verlängerung der Kette gerade erschwert). Ein Einfluß einer Kettenverzweigung konnte nicht festgestellt werden;

Tabelle 10. Reaktion von Na mit Halogenverbindungen. $\text{Na} + \text{RX} + \text{NaX} + \text{R}$.

Aktivierungsenergie Kcal	J-Verbindungen	Br-Verbindungen	Cl-Verbindungen	
0	I_2, HJ $\text{CH}_3\text{J}, \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	Br_2, HBr $\text{HgBr}_2, \text{SiBr}_4$	$\text{Cl}_2, \text{HCl}^1, \text{CdCl}_2, \text{HgCl}_2, \text{GeCl}_4, \text{SnCl}_4,$ $\text{PCl}_3, \text{POCl}_3, \text{AsCl}_3, \text{CrO}_2\text{Cl}_2,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}.$	0 I
I			$\text{CCl}_4, \text{TiCl}_4$	
1,7 2,0 3	$\text{C}_2\text{H}_6\text{J}$ n $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$	CH_3COBr $\text{CH}_3\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}, \text{BBr}_3$	$\text{CH}_3\text{COCl}, \text{CnCl}$ CHCl_3	2 3
4 5 5,2 5,5		$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ CH_3CHCl_2 $(\text{CH}_2\text{Cl})_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	4 5
6			$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl}$ $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCl}$	6
6,5			cis u. trans $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}(\text{1 iso})$	HCl
7			$(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}(\text{n u. iso})$ $\text{nC}_3\text{H}_7\text{Cl}$	DCI
7,5 8 9			$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ CH_3Cl	8 9
> 25			(CH_3F)	

¹ Mit K-Atomen, Reaktion mit Na endotherm.

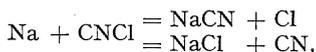
3. beim Übergang von primär zu sekundär zu tertiären Verbindungen. Die Reaktion ist also um so schneller, je weniger H-Atome mit den Cl-Atomen am gleichen C-Atom vorhanden sind.

Wesentlich erleichtert wird die Reaktion durch das Vorhandensein einer CO-Gruppe in α - oder β -Stellung zum Cl-Atom.

Erschwert wird die Ablösbarkeit des Cl-Atoms durch Doppelbindung an dem C-Atom, mit dem das Cl-Atom verbunden ist. Ein Verhältnis in den Reaktionsgeschwindigkeiten von 1:4:6 ergibt sich für die Reaktion von Natrium mit Monochloräthylen, trans- und cis-Dichloräthylen. Eine Doppelbindung in 2-, 3-Stellung zum Chloratom erhöht dagegen die Reaktionsfähigkeit.

Die meisten Reaktionen von Natrium mit Halogenverbindungen erfordern höchstens eine geringe Aktivierungsenergie. Nur die Aktivierungswärme der Reaktion mit CH_3F ist mit > 25 Kcal außergewöhnlich hoch. Dies kann nur zum kleinen Teil daran liegen, daß die Reaktion wahrscheinlich etwas endotherm ist.

Bei der Reaktion von Na mit *Chlorcyan* sind zwei Reaktionswege festgestellt worden

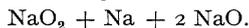


Reaktion mit $(\text{CN})_2$.

Trotz der geringen Stoßausbeute von etwa 10^{-4} ist die Reaktion kaum temperaturabhängig. Dies mag dadurch bedingt sein, daß ein Na-Atom ohne Aktivierungsenergie nur mit dem Anteil des Dicyans reagieren kann, der in der Form $\text{C} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$ vorhanden ist. Die Temperaturunabhängigkeit der Reaktion müßte damit erklärt werden, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen des Dicyans $\text{NC}-\text{CN}$ und $\text{CN}-\text{CN}$ während der Reaktionsdauer (etwa 10^{-8} Sek.) nicht einstellt.

Reaktion mit O_2 (63). HABER und SACHSSE konnten zeigen, daß die Primärreaktion eine Dreierstoßassoziation von Na-Atomen an O_2 ist.

Bei den angewandten Partialdrucken von etwa 0,001 mm Na, 0,1 mm O_2 , 3 mm Trägergas war der dritte Stoßpartner in den meisten Fällen das Trägergas. Wenn man nach den üblichen Ansätzen die Zahl der Dreierstöße errechnet, findet man, daß der Prozeß mit einem vergrößerten Wirkungsquerschnitt verläuft. Als Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Ar, N_2 , He, als drittem Stoßpartner wird für 250°C 0,6 : 0,8 : 1 erhalten. Bei der Steigerung der Temperatur von 250° auf 400°C sinkt für N_2 als drittem Stoßpartner die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa den vierten Teil. Der Bildung von NaO_2 folgt vermutlich eine schnelle Reaktion



X. Reaktionen der Halogenatome.

1. *Allgemeines.* Die Reaktionen der Halogenatome sind zum größten Teil aus der kinetischen Analyse photochemischer Reaktionen ermittelt worden, für deren Erforschung die Arbeiten BODENSTEINS und seiner Schule grundlegend gewesen sind. Die vollständigen Reaktionen sind häufig recht kompliziert — es sind Kettenreaktionen —, und oft verlaufen zahlreiche Reaktionen nebeneinander.

Der Ablauf von Reaktionen, in denen Chloratome eine Rolle spielen, ist äußerst empfindlich gegen Verunreinigungen, die gerade in diesem Fall infolge der großen Reaktionsfähigkeit des Chlors (mit Hahnfett oder den Gefäßwänden) besonders leicht eingeschleppt werden können. Auf Cl-Atome abfangende Verunreinigungen (P_2O_5 -Staub, Goldstaub oder Goldchlorid) ist nach BODENSTEIN und BERNREUTHER (12) der „Trocknungseffekt“ bei der Chlorknallgasreaktion (es schien, als ob wasserfreie Cl_2-H_2 -Mischungen nicht zur Reaktion gebracht werden könnten) zurückzuführen. Noch größer sind offenbar die Schwierigkeiten, reines Fluor herzustellen, so daß über die Reaktionen der Fluoratome bestenfalls qualitative Angaben gemacht werden können.

Die neben den photochemischen Reaktionen bestehenden Möglichkeiten, Reaktionen der Halogenatome zu untersuchen (Cl-Atome, die durch die Gasentladung oder durch Umsatz von Cl_2 mit Na-Atomen erzeugt wurden, thermische Reaktionen), ergeben durchweg gute Übereinstimmung mit den photochemischen Versuchen.

2. Rekombination. Cl-, Br-, J-Atome werden schnell an den *Gefäßwänden* verbraucht. Es war bisher nicht möglich, die Wand dafür zu „vergiften“, wie das für die Rekombination der H-Atome leicht möglich ist. Bei den Versuchen von RODEBUSH und KLINGELHÖFFER (103) mit Cl-Atomen aus der Gasentladung wurde durch die Reaktion von Cl-Atomen mit Pyrex-Glas ein fester weißer Beschlag gebildet, die mittlere Lebensdauer der Cl-Atome konnte infolge der Wandreaktion kaum über 0,1 Sek. gesteigert werden. (Günstigster Druck: 0,5–0,7 mm Hg.) Ähnliche Beobachtungen liegen auch für die Reaktion photochemisch erzeugter Cl-Atome mit Glas vor (110). Für die *homogene* Rekombination der Cl-Atome, die bei höheren Drucken und in weiten Gefäßen ausschlaggebend ist — also unter Bedingungen, bei denen die Cl-Atome nur langsam an die Wand diffundieren —, wird allgemein ein Dreierstoßprozeß angenommen, obwohl gerade bei der Rekombination der Cl-Atome auch mit einer Zweierstoßrekombination unter Lichtemission zu rechnen wäre (vgl. auch S. 53). Allem Anschein nach ist aber dieser Prozeß so selten, daß er sich der Beobachtung entzieht, da bei höheren Drucken die Dreierstoßrekombination verhältnismäßig schnell ist und bei niederen Drucken die Diffusion an die Wand.

Die Rekombination von Brom- und Jodatomen mit verschiedenen Fremdgasen als Dreierstoßpartnern, sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

RABINOWITSCH und Mitarbeiter (99) belichteten sehr intensiv Gemische von Bruchteilen eines Millimeters Brom- oder Joddampf sowie Fremdgas bis zu einer Atmosphäre und maßen die Atomkonzentrationen photometrisch (vgl. Abb. 4, S. 50). Die Hauptschwierigkeit bestand darin, die Bedingungen zu ermitteln, bei denen die Änderung der Extinktion des Gemisches nur durch die Bildung und den homogenen Verbrauch der Atome durch Dreierstoß bedingt wird und nicht durch thermische Effekte (die bei Halogenpartialdrucken über 1 mm Hg störten) und Wandrekombination (bei niedrigen Gesamtdrucken).

Die Resultate dieser Untersuchungen und die etwas abweichenden von HILFERDING und STEINER (117) sowie JOST (76), die die Geschwindigkeit der Bromatomrekombination aus der Kinetik der photochemischen Bromwasserstoffbildung bei Zusatz verschiedener Fremdgase ermittelten, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 11. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die Rekombination von Br- und J-Atomen mit verschiedenen Dreierstoßpartnern Y.

$$k \text{ in } 10^9 \frac{l^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{sec}} \quad \left(\text{aus } \frac{d[\text{Hal}]}{dt} = k \cdot [\text{Hal}]^2 \cdot [\text{Y}] \right).$$

Zusatzgas Y:	He	Ar	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	C ₆ H ₆	Br ₂	HBr	HCl
HILFERDING und STEINER 217° C Br	0,47	0,11	1,25	0,82					2,6	2,1	4,9
JOST Br			5,7								
RABINOWITSCH { 20° C Br	1,35	2,2	3,9	4,6	6,9	6,4	9,8				
u. Mitarbeiter { 20° C J	3,2	6,9	7,1	14,2	19	22	33	182			

Die aus der Kinetik der HBr-Bildung errechneten Werte von HILFERDING und STEINER erscheinen weniger sicher, da bei diesen Versuchen stets eine ganze Reihe von Reaktionen nebeneinander verlaufen [Br + H₂, H + Br₂, H + HBr, 2 Br + (H₂, HBr, Br₂, X)], während bei der Anordnung von RABINOWITSCH nur die Reaktion Br + Br + X in Betracht zu ziehen ist.

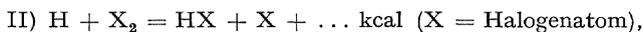
3. Reaktionen der Halogenatome mit Wasserstoff. Die Reaktionen der Halogenatome mit H₂ bzw. die Reaktionen in umgekehrter Richtung wurden bereits unter den Reaktionen der Wasserstoffatome behandelt. Die Aktivierungswärmen dieser Reaktionen sind:

Tabelle 12.

Wärmetönung kcal	Aktivierungs- wärme kcal	
Ia) J + H ₂ = HJ + H = 33	34	Aus der Aktivierungswärme der umgekehrten Reaktion und der Wärmetönung
b) Br + H ₂ = HBr + H = 17	17,64	Aus der Kinetik der HBr-Bildung (14).
c) Cl + H ₂ = HCl + H = 1	6 ± 1	Direkt untersucht mit Cl-Atomen aus der Gasentladung und aus der Kinetik der Chlorknallgasreaktion
d) F + H ₂ = HF + H + ~ 40	< 10	Nicht genau bekannt

Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen I bestimmt nun weitgehend den Charakter der photochemischen (wie der thermischen) Reaktionen der Halogene mit Wasserstoff, bei denen ja als Primärprozeß der Zerfall

eines Halogenmoleküls in zwei Atome nachgewiesen ist. Die aus den Reaktionen Ia) bis d) entstehenden H-Atome reagieren nämlich mit dem molekularen Halogen in allen bekannten Fällen und wahrscheinlich auch im Fall des nicht untersuchten Fluors schneller als sie entstehen in exothermen Reaktionen weiter nach



und diese Reaktionen sind auch schneller als die von H-Atomen mit entstandenem Halogenwasserstoff (vgl. S. 64, Tabelle 4). Die H-Atome reagieren also schnell weiter unter Rückbildung eines Halogenatoms. Wenn nur die Reaktion I) hinreichend schnell ist gegenüber anderen Reaktionen, die die Halogenatome verbrauchen, dann muß die Gesamtreaktion einen kettenmäßigen Charakter annehmen und für ein Lichtquant viele Halogenwasserstoffmoleküle liefern. In einem von Verunreinigungen (eine Gefäßwand soll hierbei auch als Verunreinigung angesehen werden) freien System Halogen + Wasserstoff + Halogenwasserstoff ist die einzige Verbrauchsmöglichkeit für die Halogenatome die temperaturunabhängige Dreierstoßrekombination $\text{X} + \text{X} (+ \text{M}) = \text{X}_2 (+ \text{M})$, evtl. auch $\text{X} + \text{X} + \text{H}_2 = 2 \text{HX}$. Man kann nun leicht die Bedingungen abschätzen, die für einen kettenmäßigen Verlauf der photochemischen Reaktion erforderlich sind. Bei Drucken von 500 mm H_2 , irgendwelchen X_2 -Drucken und 10^{-3} mm X — Atomkonzentrationen dieser Größenordnung stellen sich bei der Belichtung ein, wenn die Dreierstoßrekombination den Hauptprozeß für die Atomrekombination darstellt — muß die Stoßausbeute der Reaktion $\text{X} + \text{H}_2 = \text{HX} + \text{H}$ größer als 10^{-9} sein, damit die Gesamtreaktion einen kettenmäßigen Verlauf annehmen kann. Es ist dies der Fall bei Temperaturen, die größer sind als

83° abs. bei der Jod-Wasserstoffreaktion $\left(> 10^{-9} = 10^{-\frac{34000}{4 \cdot 57 T}} \right)$

43° abs. bei der Brom-Wasserstoffreaktion,

145° abs. für Chlor-Wasserstoff,

25° abs. für Fluor-Wasserstoff (unter Annahme einer Aktivierungswärme von 10 kcal für $\text{F} + \text{H}_2 = \text{HF} + \text{H}$).

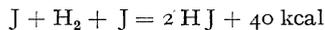
Diese Temperaturgrenze wurde bisher nur festgestellt bei den Untersuchungen über die photochemische HBr-Bildung, deren einzelne Teilreaktionen sehr genau bekannt sind.

Die photochemische Chlor-Wasserstoffreaktion wurde bei tieferen Temperaturen noch nicht untersucht, bei Zimmertemperatur beträgt die Quantenausbeute bis zu 10^6 [vgl. etwa bei (23)], sie ist um so größer, je reiner das Cl_2 — H_2 -Gemisch ist, in Gegenwart von ganz geringfügigen Verunreinigungen kann sie sehr klein werden.

Über die Fluor-Wasserstoffreaktion gehen die Angaben der Untersucher sehr auseinander, was auch nicht erstaunlich ist, wenn man bedenkt, daß es sehr schwierig sein dürfte, beim Arbeiten mit Fluor Verunreinigungen auszuschließen, da diese bzw. die durch Licht erzeugten F-Atome z. B.

auch mit Quarz (109) unter Bildung von Sauerstoff, SiF_4 und möglicherweise noch anderen Verbindungen reagieren. Wenn daher von v. WARTENBERG, SPRENGER und TAYLOR (130a) berichtet wird, daß bei der Belichtung von F_2 , H_2 -Gemischen im Gebiet der stärksten kontinuierlichen Fluorabsorption Quantenausbeuten von höchstensfalls 1 HF pro Quant erhalten wurden, so widerspricht dieser Befund keineswegs einer niedrigen Aktivierungsenergie der Reaktionen $\text{F} + \text{H}_2 = \text{HF} + \text{H}$ und $\text{H} + \text{F}_2 = \text{HF} + \text{F}$. Die thermische Reaktion zwischen Wasserstoff und Fluor ist sicher sehr empfindlich gegen Verunreinigungen (130b). Bekannt ist, daß die Vereinigung von Fluor und Wasserstoff leicht zu Explosionen führt (Kettenreaktion); die zur Umsetzung führenden Reaktionen müssen daher nur eine kleine Aktivierungsenergie erfordern. Sehr wahrscheinlich ist, daß die Fluor-Wasserstoffreaktion genau so wie die Chlor-Wasserstoffreaktion nach dem NERNSTschen Atomkettenmechanismus vor sich geht.

Eine über J-Atome verlaufende photochemische Jod-Wasserstoffbildung wurde bisher noch nicht beobachtet¹. Größere Quantenausbeuten als 2 HJ pro Lichtquant sind erst bei Temperaturen über 550°C zu erwarten, bei denen die thermische Jod-Wasserstoffbildung bereits schnell vor sich geht. Denn die Aktivierungswärme der thermischen HJ-Bildung (8), für die man meist als Mechanismus $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$ annimmt, ist etwa 39 kcal, also nur um wenig höher als die einer Reaktion $\text{J} + \text{H}_2 = \text{HJ} + \text{H}$. Da diese Aktivierungswärme von 39 kcal höher ist als die zur Dissoziation eines J_2 -Moleküls in zwei Atome erforderliche Energie (35 kcal), kann man die Jod-Wasserstoffbildung auch als eine Reaktion von 2 J-Atomen mit H_2 :



auffassen [vgl. auch (96)]. Die Versuchsergebnisse lassen sich durch eine bimolekulare Reaktion wie durch diesen Dreierstoßmechanismus gleich gut darstellen, da beide die gleiche Abhängigkeit von der H_2 - und J_2 -Konzentration liefern: $\frac{d[\text{HJ}]}{dt} = k [\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]$. Aus den BODENSTEINschen Werten für die Geschwindigkeit der HJ-Bildung (8) errechnet man, daß etwa jeder zehnte Zweierstoß $\text{J}_2 + \text{H}_2$, bei dem eine Aktivierungsenergie von 39 kcal zur Verfügung steht oder jeder hundertste Dreierstoß $\text{J} + \text{J} + \text{H}_2$, der mit einer Energie von 5 kcal erfolgt, zur Bildung von 2 HJ führt. (Eine Reaktion $2 \text{J} + \text{H}_2 = 2 \text{HJ}$ sollte durch photochemische Versuche festzustellen sein.)

Gegenüber der thermischen Jod-Wasserstoffbildung, die glatt als bimolekulare Reaktion formuliert werden kann, hat die thermische Bildung von HCl und HBr ebenso wie die Lichtreaktion ganz sicher die Entstehung der Atome zur Vorbedingung. Die Gesamtreaktion wird stets durch eine Reihe verschieden schnell nebeneinander verlaufender Reaktionen herbeigeführt, so daß die Geschwindigkeit in komplizierter Weise von den Konzentrationen abhängig ist.

¹ Die von COEHN und STUCKHARDT [Z. physik. Chem. 91, 722 (1916)] bei Bestrahlung mit Ultraviolett beobachtete HJ-Bildung muß auf Sensibilisatoren zurückgeführt werden oder die Bildung eines stark angeregten J_2 -Moleküls.

Die Einzelreaktionen sind (wieder bei Ausschluß von Verunreinigungen und auch der Wand):

Tabelle 13.

	A.W. kcal	Ster. Faktor		A.W. kcal	Ster. Faktor
Thermisch:					
1 a) $\text{Cl}_2 + (M) = 2 \text{Cl} + (M)$			$\text{Br}_2 + (M) = 2 \text{Br} + (M)$		
Photochemisch:					
1 b) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2 \text{Cl}$			$\text{Br}_2 + h\nu = 2 \text{Br}$		
2) $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$	6 ± 1		$\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$	$17,64$	$1/8,5$
3) $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$	$1,9$		$\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$	1	1
4) $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$	$4,5$	$0,1$	$\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$	1	$1/8,5$
5) $2 \text{Cl} + (M) = \text{Cl}_2 + (M)$	0		$2 \text{Br} + (M) = \text{Br}_2 + (M)$	0	
6) $2 \text{H} + (M) = \text{H}_2 + (M)$	0		$2 \text{H} + (M) = 2 \text{H} + (M)$	0	

Von untergeordneter Bedeutung sind dabei die Reaktionen



da die H-Atome durch andere Reaktionen größenordnungsmäßig schneller verbraucht werden. Daraus ergeben sich dann für die Bildung von HCl und HBr die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2 [\text{Cl}] [\text{H}_2] \\ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + \\ \quad + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}] [\text{HBr}], \end{array} \right|$$

wobei die Indizes von k sich auf die betreffenden Reaktionsgleichungen beziehen.

Die Atomkonzentrationen sind leicht zu errechnen aus der Bedingung, daß im stationären Zustand Bildung und Verbrauch der Atome gleich schnell sind. Es ergibt sich schließlich aus den obigen Reaktionsfolgen:

für die thermische Reaktion:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2 k_2 \sqrt{\frac{k_{1a}}{k_5}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \\ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2 k_2 \sqrt{\frac{k_{1a}}{k_5}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} \end{array} \right|$$

für die photochemische Reaktion:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2 k_2 [\text{H}_2] \cdot \sqrt{\frac{k_{1b} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot J}{k_5 \cdot [M]}} \\ \text{bzw.} = 2 k_2 [\text{H}_2] \cdot \sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{k_5 [M]}} \\ \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2 k_2 [\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_{1b} J \cdot [\text{Br}_2]}{k_5 \cdot [M]}}}{1 + \dots} \\ \text{bzw.} = \frac{2 k_2 [\text{H}_2] \sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{k_5 \cdot [M]}}}{1 + \dots} \end{array} \right|$$

Für die photochemische Chlorknallgasreaktion wurde experimentell von BODENSTEIN und UNGER (17) eine andere Gesetzmäßigkeit gefunden:

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \cdot J_{\text{abs.}} \cdot [\text{H}_2],$$

was auf das Abfangen der Cl-Atome in einem Prozeß $\text{Cl} + \text{X} = \text{ClX}$ (X eine unbekannte Verunreinigung oder die Wand) zurückgeführt werden muß.

Bei Gegenwart von Sauerstoff ergibt sich bei der $\text{H}_2\text{—Cl}_2$ -Reaktion wieder ein anderer Verlauf, da sowohl H-Atome wie Cl-Atome in Dreierstoßprozessen durch O_2 abgefangen werden (15, 124). Der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion (d. h. der Kettenlänge) ist in diesem Fall ein anderer (74), denn in Gegenwart von Sauerstoff wird die Kette vorwiegend durch das Abfangen von H-Atomen beendet. Der Temperaturkoeffizient wird dann bedingt durch die Konkurrenz der Reaktionen $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ und $\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}$. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien der beiden Reaktionen ist 1,9 kcal (s. auch S. 71). Bei Ausschluß von Sauerstoff dagegen wird die Kette ganz vorwiegend abgebrochen durch die Reaktion $\text{Cl} + \text{X} = \text{ClX}$. Der Unterschied in den Aktivierungswärmen dieser Reaktion und der Reaktion $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$ von 5,9 kcal ist für den Temperaturkoeffizienten der Quantenausbeute bei Ausschluß von Sauerstoff verantwortlich. Offenbar verläuft die Reaktion $\text{Cl} + \text{X} = \text{ClX}$ ganz wie eine Wandrekombination von Atomen ohne Aktivierungsenergie.

Ebenso wie photochemisch erzeugte Chloratome lösen durch Umsatz von Natrium mit Cl_2 erzeugte Cl-Atome in Gemischen von Chlor und Wasserstoff (wie auch Methan) Reaktionsketten aus (94).

Die Auffindung des schweren Wasserstoffisotops (D) hat Anlaß gegeben, die Reaktionen der Cl- und Br-Atome mit D_2 zu untersuchen und mit den Reaktionen mit gewöhnlichem Wasserstoff zu vergleichen.

Vom H_2 - unterscheidet sich das D_2 -Molekül im wesentlichen nur durch die Masse der Kerne sowie die davon abhängigen Größen, besonders der mittleren Fluggeschwindigkeit (Stoßzahl) und der Schwingungsfrequenz (Nullpunktsenergie). Es war daher zu erwarten, daß alle Reaktionen des D_2 -Moleküls langsamer sind als die entsprechenden des H_2 , da einerseits die Zahl der Zusammenstöße eines D_2 -Moleküls unter sonst gleichen Bedingungen meist im Verhältnis $1 : \sqrt{2}$ seltener sind als bei H_2 , andererseits die Schwingungsenergie, die jedes Molekül von vornherein besitzt (Nullpunktsenergie) um 1,8 kcal kleiner ist.

Es hat sich bei der Untersuchung der Reaktionen mit schwerem Wasserstoff nun herausgestellt, daß der Unterschied in den Nullpunktsenergien keineswegs in gleicher Höhe als Unterschied in den Aktivierungsenergien sich bemerkbar machen muß; es ist dies leicht damit zu erklären, daß auch dem aktivierten Stoßkomplex (vgl. S. 51f.) eine von der Masse des Wasserstoffisotops abhängige Nullpunktsenergie zukommt. [Über die Berechnung der Nullpunktsenergie vgl. (33, 132).] Bei allen bisher untersuchten Reaktionen mit schwerem Wasserstoff wurde der Unterschied in den Aktivierungsenergien deutlich kleiner als der Unterschied in den Nullpunktsenergien gefunden. Die in der Tabelle 14 angegebenen Unterschiede der ARRHENIUSschen Aktivierungswärmen (Spalte 5) sind dabei aus dem Geschwindigkeitsverhältnis (Spalte 3) errechnet unter der Annahme, daß sonst nur die Stoßzahlen verschieden sind (Spalte 4)¹.

¹ Nicht berücksichtigt ist dabei, daß schwerer Wasserstoff wegen des kleineren Schwingungsquants leichter zur Schwingung angeregt wird als leichter Wasserstoff.

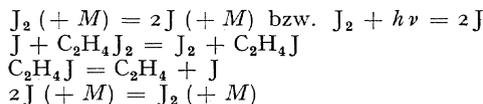
Tabeller 14. Isotopenverschiebung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Verglichene Reaktionen	Temperatur ° C	Verhältnis der		Unterschied in kcal der		Autoren
		R.G.Konst. $\frac{k_1}{k_2}$	Stoßzahl $\frac{Z_1}{Z_2}$	Aktiv.-W. $Q_1 - Q_2$	Nullpunktsenergie $E_1^0 - E_2^0$	
1) $\frac{\text{Cl} + \text{H}_2}{\text{Cl} + \text{HD}}$	30	3,3	1,22	0,6	0,8	FARKAS und FARKAS (39)
2) $\frac{\text{Cl} + \text{HH}}{\text{Cl} + \text{DD}}$	0 und 30	13,4 und 9,75	1,39	1,2	1,8	ROLLEFSON (104b)
3) $\frac{\text{Br} + \text{HH}}{\text{Br} + \text{DD}}$	275—380	5,5 — 4,4	1,4	1,5	1,8	BACH, BON-HOEFFER, MOELWYN-HUGHES (3)
$\frac{\text{J}_2 + \text{H}_2}{\text{J}_2 + \text{D}_2}$	425—500	2,45—2,1	1,41	0,75	1,8	GEIB, LENDLE (58)
$\frac{\text{H} + \text{H}_2}{\text{D} + \text{D}_2}$	630—710	1,85 (Mittel)	1,41	0,52	1,8	FARKAS und FARKAS (40)
$\frac{\text{Na} + \text{HCl}}{\text{Na} + \text{DCl}}$	238	1,33	1	0,35	1,2	BAWN und EVANS (6)
Adsorption an Ni $\frac{\text{H}_2}{\text{D}_2}$	0 und 25	1,36 und 1,25			1,8	MAGNUS und SARTORI (84)

Die angegebenen Daten der Reaktionen der Cl-Atome sind nicht frei von Unsicherheiten, da die Reaktion des Chloratoms mit Wasserstoff nur einen Teil, wenn auch den wesentlichsten, der Gesamtreaktion bei diesen (photochemischen) Untersuchungen darstellte: 1) aus der Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops bei der photochemischen Chlor-Wasserstoffreaktion, 2) aus dem Unterschied des Mengenverhältnisses, in welchem COCl_2 und HCl bzw. COCl_2 und DCl bei der photochemischen Reaktion eines Gemisches von Cl_2 , CO und H_2 (bzw. D_2) entstehen, 3) aus der thermischen Brom-Deuteriumreaktion.

4. Sonstige Reaktionen der Halogenatome. J-Atome. Unter sehr verschiedenen Bedingungen wurde die Reaktion $\text{J} + \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{J} + \text{J}_2$ festgestellt.

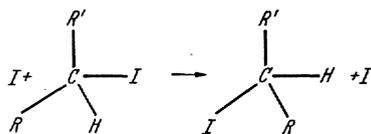
Der thermische Zerfall von $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ in Tetrachlorkohlenstofflösung wird durch Jod bei Temperaturen von 40—150° C stark katalysiert, und zwar hängt die Zerfallsgeschwindigkeit, wie POLISSAR (97) feststellte, von der Wurzel der Jodkonzentration ab, woraus die Beteiligung von Jodatomen hervorgeht. Daß es sich dabei um eine Kettenreaktion mit der Reaktionsfolge



handelt, wurde in der photochemischen Untersuchung der Reaktion von SCHUMACHER und WIIG (*IIIIa*) gezeigt, die für den durch Jod sensibilisierten photochemischen Zerfall des Äthylenjodids in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 100° C Ausbeuten von etwa 25 zerfallenen $C_2H_4J_2$ -Molekülen pro Lichtquant erhielten. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute lieferte in sehr genauer Übereinstimmung mit der Auswertung der thermischen Reaktion für $J + C_2H_4J_2 = J_2 + C_2H_4J$ eine Aktivierungswärme von 11,5 kcal, der sterische Faktor ließ sich zu etwa $1/30$ abschätzen.

Ebenso hoch wie für die Lösung in CCl_4 wurde die Aktivierungsenergie für diese Reaktion in der Gasphase um 500° C von ARNOLD und KISTIAKOWSKY (*2*) gefunden. Die gefundene Aktivierungswärme der Reaktion $J + C_2H_4J_2$ dient wohl ganz oder teilweise zur Deckung der Energiebilanz dieses Vorganges.

Ähnlich hohe Aktivierungsenergien und etwa der gleiche sterische Faktor wurden von OGG und POLANYI (*89*) für die beiden Reaktionen eines J-Atoms mit optisch aktivem Methyl-Äthyl-Jod-Methan in der Gasphase erhalten. Genau wie für den thermischen Äthylenjodid-Zerfall wirkt Jod proportional zur Wurzel der J_2 -Konzentration als Katalysator sowohl für den thermischen Zerfall des Jodalkyls: $J + C_4H_9J = J_2 + C_4H_9$, wie für dessen Umlagerung in das Stereoisomere (bzw. das razemische Gemisch):



Diese (thermoneutrale) Umwandlung erfordert nach OGG und POLANYI eine Aktivierungsenergie von 13,8 kcal¹, die Aktivierungsenergie dafür ist also ähnlich hoch wie für die höchstwahrscheinlich auf demselben Reaktionsmechanismus beruhenden Austauschreaktionen der Wasserstoffatome (D-Atome) mit H_2O , NH_3 , CH_4 (vgl. S. 62). Die mit mindestens 10 kcal endotherme Reaktion $J + C_4H_9J = J_2 + C_4H_9$ erfordert eine Aktivierungswärme von 17 kcal.



Bromatome. Von den photochemischen Reaktionen, an denen Bromatome beteiligt sind, seien hier nur zwei Beispiele angegeben.

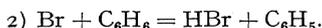
Die *photochemische Bromierung von Benzol* verläuft nach RABINOWITSCH in zwei parallelen Wegen:

1. Gleich bei der Entstehung werden die durch das Licht erzeugten Br-Atome an eine Doppelbindung des Benzolmoleküls angelagert, an welches das Brommolekül schon vorher durch Solvatation gebunden war.

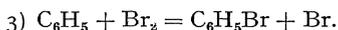
¹ Bemerkenswert ist, daß die gleiche Reaktion auch von Jodionen statt -atomen in alkoholischer Lösung hervorgerufen wird. Die Aktivierungsenergie ist ähnlich hoch [16,8 kcal bei Methyl-, Propyl-, Jodmethan. BERGMANN, POLANYI, SZABO: *Z. physik. Chem. B* 20, 161 (1932)].



2. Freie Bromatome mit einer Aktivierungsenergie von 8 kcal reagieren nach

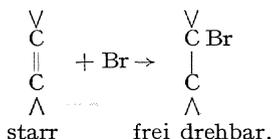


Ein kettenmäßiger Ablauf entsteht durch die Reaktion



Die Quantenausbeute der ganzen Reaktion ist jedoch nur gering, kleiner als 1, da die Aktivierungsenergie der Reaktion 2) zu hoch ist und die Bromatome in der Lösung durch Rekombination schnell verbraucht werden. Die Reaktion 2) mag um den Betrag der Aktivierungsenergie endotherm sein.

Die Sensibilisierung der photochemischen *Umwandlung von stereoisomeren* Verbindungen mit einer Kohlenstoffdoppelbindung ist durch Anlagerung eines Bromatoms an die Doppelbindung und die dadurch ermöglichte freie Drehbarkeit zu erklären [(30), vgl. auch (23)].



Cl-Atome. O_3 (15) und H_2O_2 (15) werden von Cl-Atomen gerade so wie von H- und O-Atomen schnell zerstört.

Cl₂O. Die Reaktion $\text{Cl} + \text{Cl}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + \text{ClO}$ erfordert nach SCHUMACHER und WOLF (IIIb) eine *Aktivierungsenergie* von etwa 5 kcal.

Ähnliche *Kettenreaktionen* wie bei der Chlor-Wasserstoffreaktion werden häufiger bei photochemischen Reaktionen mit Chlor beobachtet:

Cl + CH₄. Sowohl durch Umsetzung von Na mit Cl₂ (94) wie durch Belichtung von Cl₂ erzeugte Chloratome lösen in Gemischen von CH₄ und Cl₂ längere Reaktionsketten aus. Bei der photochemischen Chlorierung von Methan wurden von COEHN und CORDES (26) Quantenausbeuten von 10000 bei Zimmertemperatur festgestellt.

Da auch das gebildete Methylchlorid weiter reagiert, erhält man schließlich bei der photochemischen Reaktion ein Gemisch aller vier Chlormethane. Von POLANYI und BOGDANDY (94) wurden Ausbeuten von 100 CH₃Cl pro Cl-Atom erhalten. Man kann aus beiden Untersuchungen entnehmen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion der Cl-Atome mit CH₄ höchstens 9 kcal betragen kann. Daher kommt die stark endotherme Reaktion $\text{Cl} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}$ dafür nicht in Frage, so daß es die Reaktion $\text{Cl} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{HCl}$ sein muß, die zusammen mit $\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}$ einen kettenmäßigen Ablauf ganz analog zur Chlor-Wasserstoffreaktion ergibt. Ebenso wie bei der Chlorknallgasreaktion machen sich spurenweise Verunreinigungen bemerkbar (auch hier wurde ein „Trocknungseffekt“ bei der photochemischen Reaktion beobachtet).

Im großen und ganzen sind die Reaktionen der Cl-Atome denen der H-Atome recht ähnlich. Gegenüber dem Methan muß auf ein

beträchtlich größeres Reaktionsvermögen der Cl-Atome geschlossen werden, obwohl die Wärmetönung dieselbe ist für die entsprechenden Reaktionen des Cl- und H-Atoms.

Die photochemische Chlorierung von *Chloroform* nimmt qualitativ ganz den gleichen Verlauf wie die von Methan: Quantenausbeute etwa 250 (IIIb). Die Aktivierungswärme der Reaktion $\text{CHCl}_3 + \text{Cl} = \text{CCl}_3 + \text{HCl}$ ist nach SCHUMACHER und WOLF höchstens 4 kcal (ähnlich schnell ist auch die Reaktion $\text{H} + \text{CHCl}_3$, s. S. 66). Die Folgereaktion $\text{CCl}_3 + \text{Cl}_2$ verläuft mit einer Aktivierungswärme von etwa 8 kcal [die gleiche Aktivierungswärme wird von POLANYI und v. HARTEL (71) auch für die Reaktion $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$ angenommen].

Photochemische Phosgenbildung und durch Cl-Atome ausgelöste Oxydationsreaktionen.

Die qualitativen Ergebnisse der Versuche zahlreicher Autoren über die Phosgenbildung sind [(13), vgl. auch (23)]:

1. Die Phosgenbildung ist eine Kettenreaktion (Kettenlänge einige 1000).

2. Bei O_2 -Zusatz wird sie bei Zimmertemperatur gehemmt, an Stelle von Phosgen wird dann mit ähnlich hoher Quantenausbeute Kohlensäure gebildet.

3. Bei 250°C und darüber wird bei Gegenwart von O_2 keine Kohlensäurebildung aber wieder Phosgenbildung beobachtet.

Diese Versuchsergebnisse werden auch quantitativ durch das von BODENSTEIN und Mitarbeitern angegebene Reaktionsschema gut wiedergegeben:

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2 \text{Cl}$,
- 2) $\text{Cl} + \text{CO} (+ M) \rightleftharpoons \text{COCl} (+ M)$,
- 3) $\text{COCl} + \text{O}_2 (+ M) \rightarrow \text{ClCOO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Kettenträger}$,
- 4) $\text{COCl} + \text{Cl}_2$ } = $\text{COCl}_2 + \text{Cl}$,
- 5) $\text{Cl} + \text{CO} + \text{Cl}_2$ } = $\text{COCl}_2 + \text{Cl}$,
- 6) $\text{Cl} + \text{COCl} (+ M) = \text{COCl}_2 (+ M)$,
- 7) $\text{Cl} + \text{COCl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$.

Nach diesem Schema werden Cl-Atome an CO zu einer lockeren, bei höheren Temperaturen wieder zerfallenden Anlagerungsverbindung COCl mit einer Festigkeit von ~ 10 kcal gebunden. Dieses COCl setzt die Kette fort [Reaktion 4)], bricht die Kette durch Abfangen eines Cl-Atoms ab [6) oder 7)] oder reagiert mit Sauerstoff [Reaktion 3)]. Bei höheren Temperaturen ist kaum COCl vorhanden, die Phosgenbildung verläuft dann über Reaktion 5). Von ROLLEFSON (104a) wurde Cl_3 als Zwischenprodukt an Stelle von COCl angenommen, doch gibt das von BODENSTEIN und Mitarbeitern angegebene Reaktionsschema die Kinetik der gleichzeitigen Phogen- und HCl-Bildung im System $\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{CO}$ quantitativ besser wieder als ein von intermediärem Cl_3 Gebrauch machendes.

Es kann wohl kaum etwas darüber ausgesagt werden, ob das Eingreifen von Sauerstoff in die Cl_2 -CO-Reaktion tatsächlich in der durch die

Reaktion 3) angedeuteten Weise vor sich geht, d. h. unter Bildung einer Verbindung $O = C - \overset{\cdot}{O} = O$, die die CO_2 liefernde Kette irgendwie fortsetzt,



oder ob durch Sauerstoff schon die Cl-Atome unter Bildung eines bei höheren Temperaturen wieder zerfallenden oder das Cl-Atom an CO übertragenden $Cl - \overset{\cdot}{O} = O$ abgefangen werden (15), oder ob gar beide Reaktionsweisen nebeneinander vorkommen.

Wie in diesem Falle, so sensibilisiert Cl_2 noch die Reaktionen mit Sauerstoff bei zahlreichen anderen Verbindungen, so bei CH_3OH , CH_2O , $CHCl_3$, C_2Cl_4 (107). Von SCHUMACHER werden aus der Kinetik dieser durch Chlor sensibilisierten photochemischen Oxydationsreaktionen in allen Fällen ähnliche Zwischenprodukte angenommen: der erste Schritt ist jedesmal die Herstellung eines Radikals mit einer freien Kohlenstoffvalenz, darauf folgt dann Anlagerung eines O_2 -Moleküls: $R_3C + O_2 \rightarrow R_3C - \overset{\cdot}{O}_2$. Äußerlich wenigstens entsprechen diese Reaktionen ganz den von H-Atomen eingeleiteten Oxydationsreaktionen.

Bei diesen trifft aber wenigstens in einem Fall der durch H-Atome eingeleiteten Reaktion zwischen CO und O_2 bei Temperaturen von etwa 100 bis 400° abs. der für die durch Cl-Atome ausgelösten Oxydationen angenommene Mechanismus nicht zu. Das dann anzunehmende, dem $R_3C - \overset{\cdot}{O} = O$ entsprechende Zwischenprodukt $HCOO_2$ würde die Bildung von HCO zur Voraussetzung haben. Nun ist aber aus dem Ausbleiben einer Formaldehydbildung bei tiefen Temperaturen (vgl. S. 78) zu schließen, daß die Bildung von HCO eine merkliche oder der Abbau dieser Verbindung durch H-Atome keine nennenswerte Energie erfordert, daher kann dann auch $HCOO_2$ als Zwischenprodukt in dem ganzen Temperaturbereich der durch H-Atome eingeleiteten CO_2 -Bildung nicht in Frage kommen.

Fluoratome. 1. Die von RUFF und MILTSCHITZKY¹ bei der thermischen COF_2 -Bildung beschriebenen Vorgänge: Explosion nach einer Induktionsperiode (Verbrauch von O_2 und anderen Verunreinigungen?), CO_2 -Bildung bei Gegenwart von Sauerstoff lassen vermuten, daß der Mechanismus der COF_2 -Bildung ähnlich ist wie der bei der Phosgenbildung und über F-Atome verläuft. Daß frühere Versuche COF_2 aus CO und F_2 zu erhalten, scheiterten, ist wahrscheinlich auf einen zu hohen Sauerstoffgehalt des verwendeten Fluors zurückzuführen.

2. Der H_2O_2 -Bildung aus H-Atomen und O_2 analog ist die von RUFF und MENZEL² beschriebene Bildung von F_2O_2 , welches bei dem Durchgang von F_2 , O_2 -Mischungen durch einen Ozonisorator (elektrische Entladung) und Kondensation mit flüssiger Luft erhalten wurde. Das F_2O_2 zersetzt sich (im Gaszustand) nach RUFF und MENZEL irreversibel bei Temperaturen über -70° C unter Bildung von FO (?).

Die Tabelle 14 gibt einen Vergleich der Reaktionen einer Substanz mit verschiedenen Atomen, soweit dies heute möglich ist. Die ähnlichen Resultate, die in den einzelnen Zeilen erhalten werden, lassen erwarten, daß es möglich sein wird, schon allein aus den Experimenten Schlüsse zu ziehen aus der Reaktionsfähigkeit einer Substanz gegenüber einer Atomsorte auf ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber anderen Atomen.

¹ RUFF u. MILTSCHITZKY: Z. anorg. u. allg. Chem. **221**, 154 (1934).

² RUFF u. MENZEL: Z. anorg. u. allg. Chem. **211**, 204 (1933).

Tabelle 15. Vergleich der Aktivierungswärmen (in Kcal) mit verschiedenen Atomen.

A (Atom)	H (D)	O	N	Na	Cl
$A + H_2 \rightarrow A H + H$	6,7	6			6
$A + HCl^*)$	4,5	~6	—	6 endo- therm	
$A + HBr^*)$	~ 0	<4	+	0	+
$A + HJ^*)$	~ 0	<4	+	0	+
$A + O_2 (+ M) \rightarrow AO_2 (+ M)$	0	0		+	+
$A + CO (+ M) \rightarrow ACO (+ M)$	+	+	—		+
$A + O_3 \rightarrow AO + O_2$	≡ 5	4,5			+
$A + H_2O_2^*)$	~ 5	<5			+
$A + CH_4^*)$	> 10	~7	—		<9
$CH_3Cl^*)$	~ 8	~6		9	<9
$CHCl_3^*)$	≡ 5	≡ 5		3	≡ 4
$H_2CO^*)$	≡ 5	≡ 5			
$C_2H_2^*)$	≡ 5	≡ 5	+		
$A + SO_2 (+ M)^*)$	0	0			+

*) Mechanismus nicht einheitlich oder nicht gesichert,

+ Reaktion wurde beobachtet,

— Reaktion wurde nicht beobachtet.

Literaturverzeichnis.

1. AMDUR: J. amer. chem. Soc. **57**, 856 (1935).
2. ARNOLD, L. B. and G. KISTIAKOWSKY: J. chem. Physics **1**, 166 (1933).
3. BACH, F., BONHOEFFER u. MOELWYN-HUGHES: Z. physik. Chem. B **27**, 71 (1934).
4. BATES and COOK: J. amer. chem. Soc. **57**, 1775 (1935).
5. — and D. I. SALLEY: J. amer. chem. Soc. **55**, 110 (1934).
6. BAWN and EVANS: Trans. Faraday Soc. **31**, 1392 (1935).
7. BEUTLER, H.: Z. physik. Chem. B **27**, 287 (1934).
8. BODENSTEIN, M.: Z. physik. Chem. **29**, 295 (1898).
9. — Erg. exakt. Naturwiss. **1**, 197 (1922).
10. — u. F. CRAMER: Z. Elektrochem. **22**, 327 (1916).
11. — u. G. STARCK: Z. Elektrochem. **16**, 961 (1910).
12. — u. F. BERNREUTHER: Ber. Akad. Wiss. Berl. **1933**.
13. — BRENSCHEDÉ u. H. J. SCHUMACHER: Z. physik. Chem. B **28**, 81 (1935).
- 14a. — u. JUNG: Z. physik. Chem. **121**, 127 (1926).
- 14b. — u. LIND: Z. physik. Chem. **57**, 168 (1907).
- 14c. — u. LÜTHEMEYER: Z. physik. Chem. **114**, 208 (1925).
15. — u. SCHENK: Z. physik. Chem. B **20**, 420 (1933).
16. — u. SOMMER: Diss. Berlin 1934.
17. — u. W. UNGER: Z. physik. Chem. B **11**, 253 (1930).
- 18a. BONHOEFFER, K. F.: Z. physik. Chem. **113**, 199 (1924).
- 18b. BOEHM, E. u. K. F. BONHOEFFER: Z. physik. Chem. **119**, 385 (1926).
19. BONHOEFFER: Erg. exakt. Naturwiss. **6**, 201 (1927).
20. — Z. Elektrochem. **42**, 449 (1936).
21. — u. FARKAS: Z. physik. Chem. **132**, 235 (1928).
22. — u. P. HARTECK: Z. physik. Chem. **139**, 64 (1928).
23. — — Grundlagen der Photochemie, 1933.
- 24a. — u. PEARSON: Z. physik. Chem. B **14**, 1 (1931).

- 24b. BONHOEFFER u. H. REICHARDT: *Z. physik. Chem. A* **139**, 75 (1928).
25. CARIO, H.: *Z. Physik* **89**, 523 (1934).
26. COEHN, A. u. H. CORDES: *Z. physik. Chem. B* **9**, 1 (1930).
27. CHADWELL and TITANI: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 1363 (1933).
28. DIXON and STEINER: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 4262 (1932).
29. — *Z. physik. Chem. B* **17**, 327 (1932).
30. EGGERT, J.: *Z. Elektrochem.* **33**, 542 (1927).
31. EYRING, H.: *J. chem. Physics* **3**, 107 (1935).
32. — HIRSCHFELDER and ROSEN: *J. chem. Physics* **4**, 121 (1936).
33. — — and TOPLEY: *J. chem. Physics* **4**, 170 (1936).
34. — WHEELER and TOPLEY: *J. chem. Physics* **4**, 178 (1936).
35. — GERSHINOWITZ and SUN: *J. chem. Physics* **3**, 786 (1935).
36. — u. POLANYI: *Z. physik. Chem. B* **12**, 279 (1931).
37. FARKAS, A.: *Z. physik. Chem. B* **10**, 419 (1930).
38. — *J. chem. Soc. Lond.* **1936**, 26.
39. — u. L. FARKAS: *Naturwiss.* **22**, 218 (1934).
40. — — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **152**, 124 (1935).
41. FARKAS, L.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **12**, 190 (1933).
42. — u. P. HARTECK: *Z. physik. Chem. B* **25**, 257 (1934).
43a. — — u. F. HABER: *Naturwiss.* **18**, 266 (1930).
43b. — — — *Z. Elektrochem.* **36**, 711 (1930).
44. — u. H. SACHSSE: *Z. physik. Chem. B* **27**, 111 (1934).
44a. FERRELL, PEARSON, ROBINSON: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 7. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **142**, 275 (1933).
45. FISCHER u. PRIESS: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **46**, 698 (1913).
46. — u. WOLF: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 2965 (1911).
47. FRANKENBURGER: *Z. Elektrochem.* **36**, 757 (1930).
48. — W. u. H. KLINKHARDT: *Z. physik. Chem. B* **15**, 421 (1932).
49. FROMHERZ, H. u. H. SCHNELLER: *Z. physik. Chem. B* **20**, 158 (1933).
50. FÖRSTER, TH. u. K. H. GEIB: *Ann. Physik* (5) **20**, 250 (1934).
51. GEIB: *Z. physik. Chem. A* **169**, 161 (1934).
52. — *J. amer. chem. Soc.* **4**, 391 (1936).
53. — Noch unveröffentlichte Versuche.
54a. — u. P. HARTECK: *Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Bd.* **1931**, 849.
54b. — — *Z. physik. Chem. B* **15**, 116 (1931).
55a. — — *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1550 (1932).
55b. — — *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1551 (1932).
55c. — — *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 1815 (1932).
56. — — *Trans. Faraday Soc.* **30**, 131 (1934).
57. — — *Z. physik. Chem. A* **170**, 1 (1934).
58. — u. A. LENDLE: *Z. physik. Chem. B* **32**, 463 (1936).
59. — u. E. W. R. STEACIE: *Z. physik. Chem. B* **29**, 215 (1935).
60. GRIFFITH and McKEOWN: *Trans. Faraday Soc.* **28**, 752 (1932).
61. GROTH, W.: *Z. Elektrochem.* **42**, 533 (1936).
62. HABER, F.: *Naturwiss.* **18**, 917 (1930).
63. — u. H. SACHSSE: *Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Bd.* **1931**, 831.
64. HARTECK, P.: *Z. physik. Chem. A* **139**, 98 (1928).
65a. — *Z. physik. Chem. B* **17**, 120 (1932).
65b. — Nicht veröffentlichte Versuche (private Mitteilung).
66. — *Ber. dtsh. chem. Ges.* **66**, 423 (1933).
67. — u. KOPSCH: *Z. physik. Chem. B* **12**, 327 (1931).
68. — u. OPPENHEIMER: *Z. physik. Chem. B* **16**, 77 (1932).
69. — u. E. ROEDER: *Z. Elektrochem.* **42**, 536 (1936).
70. HARTEL, H. v.: *Z. physik. Chem. B* **11**, 316 (1930).
71. — u. M. POLANYI: *Z. physik. Chem. B* **11**, 97 (1930).

72. HARTEL, H. v., N. MEER u. M. POLANYI: *Z. physik. Chem. B* **19**, 139 (1932).
73. HELLER, W. and M. POLANYI: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 633 (1936).
74. HERTEL, E.: *Z. physik. Chem. B* **15**, 325 (1932).
75a. HERZFELD, K. F.: *Z. Physik* **8**, 132 (1922).
75b. — *Kinetische Theorie der Wärme von MÜLLER-POUILLET*, S. 200.
76. JOST, W.: *Z. physik. Chem. B* **3**, 95 (1929).
77. KISTIAKOWSKY, G.: *Z. physik. Chem.* **117**, 337 (1925).
78. — and H. S. SMITH: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 835 (1935).
80. KNESER, O.: *Erg. exakt. Naturwiss.* **8**, 229 (1929).
81. KRAUSE, NEMTOW et SOSKINA: *C. r. Acad. Sci. U.R.S.S.* **3**, 265 (1934).
82. LONDON, F.: *Physik. Z.* **29**, 558 (1928).
83a. — *Z. Elektrochem.* **35**, 552 (1929).
83b. — *SOMMERFELD-Festschrift*, S. 104. Leipzig: S. Hirzel 1928.
84. MAGNUS, A. u. G. SARTORI: *Z. physik. Chem. A* **175**, 329 (1935).
85. MARSHALL, A. L.: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 4460 (1932).
86. MELVILLE: *J. chem. Soc. Lond.* **1934**, 1234.
87. NORRISH: *Trans. Faraday Soc.* **27**, 460 (1931).
88. OGG, R. A. jr.: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 526 (1934).
89. — and POLANYI: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 495 (1935).
90. OLDENBERG, O.: *J. chem. Physics* **3**, 266 (1935).
91. PATAT, F.: *Z. Elektrochem.* **42**, 85 (1936).
92. PEASE, R. N.: *J. amer. chem. Soc.* **54**, 1881 (1932).
93. PIETSCH, K., F. SEUFERLING, W. ROMAN u. H. LEHL: *Z. Elektrochem.* **39**, 577 (1933).
94. POLANYI, M. u. ST. v. BOGDANDY: *Z. Elektrochem.* **33**, 554 (1927).
95. — CREMER u. CURRY: *Z. physik. Chem. B* **23**, 445 (1933).
96. — u. EKSTEIN: *Z. physik. Chem. B* **15**, 334 (1932).
97. POLISSAR, M. I.: *J. amer. chem. Soc.* **52**, 956 (1930).
98. RABINOWITSCH, E.: *Z. physik. Chem. B* **19**, 190 (1932).
99a. — *Z. physik. Chem. B* **33**, 275 (1936).
99b. — and H. LEHMANN: *Trans. Faraday Soc.* **31**, 689 (1935).
100. — and W. C. WOOD: *J. chem. Physics* **4**, 358 (1936).
101. RODEBUSH, W. and CAMPBELL: *J. chem. Physics* **4**, 293 (1936).
102. — and WAHL: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 130 (1933).
103. — and KLINGELHÖFFER: *J. chem. Physics* **1**, 696 (1933).
104a. ROLLEFSON: *J. amer. chem. Soc.* **56**, 597 (1934).
104b. — *J. chem. Physics* **2**, 144 (1934).
105. SCHAY, G.: *Z. physik. Chem. B* **11**, 291 (1930).
106. SCHMID, R. u. L. GERÖ: *Z. Physik* **99**, 281 (1936).
107. SCHUMACHER, H. J.: *Z. Elektrochem.* **42**, 522 (1936).
108. — *Z. physik. Chem. B* **17**, 405 (1932).
108a. — u. A. GLISSMANN: *Z. physik. Chem. B* **21**, 340 (1933).
109. — u. W. KOBLITZ: *Z. physik. Chem. B* **25**, 283 (1934).
110. — u. G. STIEGER: *Z. physik. Chem. B* **7**, 369 (1930).
111a. — u. O. WIIG: *Z. physik. Chem. B* **11**, 45 (1931).
111b. — u. WOLF: *Z. physik. Chem. B* **25**, 161 (1934).
111c. — FINKELNBURG u. STIEGER: *Z. physik. Chem. B* **15**, 127 (1931).
112. SENFTLEBEN, H. u. W. HEIN: *Ann. Physik* (5) **22**, 1 (1935).
113. — u. O. RIECHEMEIER: *Ann. Physik* (5) **6**, 105 (1930).
114. SMALLWOOD: *J. amer. chem. Soc.* **51**, 1985 (1929).
115. — *J. amer. chem. Soc.* **56**, 1542 (1934).
116. SPONER, H.: *Molekülspektren*, 1935.
116a. STEACIE, E. W. R. and N. PHILLIPS: *J. chem. Physics* **4**, 461 (1936).
117. STEINER, W.: *Z. physik. Chem. B* **15**, 249 (1931).

118. STEINER, W. u. K. HILFERDING: *Z. physik. Chem. B* **30**, 399 (1935).
119. — *Z. Elektrochem.* **36**, 807 (1930).
120. — u. Z. BAY: *Z. physik. Chem. B* **3**, 149 (1929).
121. — u. F. WICKE: *Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Bd.* **1931**, 817.
122a. TAYLOR, H. S. and I. R. BATES: *Proc. nat. Acad. Sci. U.S.A.* **12**, 714 (1926).
122b. — — *J. amer. chem. Soc.* **49**, 2438 (1927).
122c. — and SALLEY: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 96 (1933).
123. — MORIKAWA and BENEDICT: *J. amer. chem. Soc.* **57**, 383 (1935).
124. THON, N.: *Z. physik. Chem.* **124**, 327 (1926).
125. TOLMAN: *Statistical Mechanics* (New York), p. 25.
126. TRAUBE, M.: *Ber. Akad. Wiss. Berl.* **1887**, 1041.
127. VAUGHAN: *J. amer. chem. Soc.* **55**, 4109 (1933).
128a. VOLMER, M. u. KUMEROW: *Z. physik. Chem. B* **9**, 141 (1930).
128b. — u. BRISKE: *Z. physik. Chem. B* **25**, 81 (1934).
129. WARTENBERG, H. v. u. G. SCHULTZE: *Z. physik. Chem. B* **2**, 1 (1929).
130a. — SPRENGER u. TAYLOR: *Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Bd.* **1931**, 61
130b. — O. FITZNER: *Z. anorg. Chem.* **151**, 313 (1926).
131. PEZLER, H. u. E. WIGNER: *Z. physik. Chem. B* **15**, 445 (1932).
132. FARKAS, L. u. E. WIGNER: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 708 (1936).
133. WIGNER, E.: *Z. physik. Chem. B* **19**, 203 (1932).
134. WILLEY, E. I. B.: *Proc. roy. Soc. Lond. A* **152**, 165 (1935).
135. WOOD, R. W.: *Philosophic. Mag.* **42**, 729 (1921).
136. — *Proc. roy. Soc. Lond. A* **102**, 1 (1923).
137. WREDE, E.: *Z. Instrumentenkde* **48**, 201 (1928).
138. — *Z. Physik* **54**, 53 (1929).

Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper.

Von ADOLF SMEKAL, Halle (Saale).

Mit 36 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung und Abgrenzung	107
I. Theoretische Grundlagen	109
2. Homogener Körper. Oberflächenenergie und „molekulare“ Zerreißfestigkeit	109
[2,1] Kontinuumsauffassung	109
[2,2] Molekulartheoretische Auffassung	111
[2,3] Inhomogene Beanspruchungen	111
3. Athermischer homogener Körper mit Kerbstellen. Allgemeine Bruchbedingung	112
4. Kerbwirkung verschiedener Kerbstellentypen	114
[4,1] Zweidimensionale Probleme	115
[4,2] Dreidimensionale Probleme	118
5. Theorie der Bruchgrenze des athermischen homogenen Körpers mit einzelner Kerbstelle	119
[5,1] Gerader Spaltriß in unendlich ausgedehnter Platte	119
[5,2] Ebener kreisförmiger Innenriß im unendlich ausgedehnten Körper	121
[5,3] Normalspannungsgesetz der Zerreißfestigkeit endlicher Körper	122
[5,4] Zerreißbeginn bei beliebigen Kerbstellen und molekulare Zerreienergie	123
6. Endliche athermische Körper mit zahlreichen Kerbstellen	125
[6,1] Inhomogenität der Körper	125
[6,2] Bruchverlauf und Beanspruchungsart	125
[6,3] Unmittelbare Wechselwirkung zwischen Kerbstellen und Bruchvorgang.	126
[6,4] Kerbstellen und Veränderlichkeit der Spannungsverteilung während des Zerreißvorganges	127
7. Bruchgrenze und Wärmebewegung	130
[7,1] Allgemeine Natur der Wärmewirkungen	130
[7,2] Homogener Körper	132
[7,3] Wärmebewegung und Kerbwirkung	132
[7,4] Inhomogener Körper bei unveränderlichen und bei zeitlich anwachsenden Beanspruchungen. Temperaturgang der Zerreißfestigkeit	134
[7,5] Sprödigkeit und Plastizität	135
8. Rückblick auf die Bruchtheorie inhomogener spröder Körper	135
II. Festigkeitseigenschaften der Gläser	137
9. Realität der „molekularen“ Zerreißfestigkeit. Ultrafesten Glasfäden	137
10. Makroskopische Prüfung der GRIFFITHSchen Bruchtheorie des isolierten Spaltrisses	138

	Seite
11. Allgemeine Eigenschaften des Bruchvorganges der Gläser . . .	140
[11,1] Reißflächen zylindrischer Glaskörper	140
[11,2] Vergleich mit der Theorie	144
[11,3] Bruchflächen bei beliebigen Beanspruchungen	145
12. „Technische“ Zerreißfestigkeit der Gläser	148
[12,1] Problemstellung	148
[12,2] Einfluß des Oberflächenzustandes	149
[12,3] Temperaturabhängigkeit und Versuchsgeschwindigkeit	151
[12,4] Die „Materialkurve“	154
[12,5] Zerreißfestigkeit bei konstanter Beanspruchung. Kerb- stellendichte und Zerreißfestigkeit	159
[12,6] Querschnittsform.	162
[12,7] Umgebendes Medium	163
13. Einfluß der Vorgeschichte des Glases	164
[13,1] Spannungsgehalt	164
[13,2] Herstellungsart	166
[13,3] Mechanische Vorbehandlung	166
14. Das Problem der Querschnittsabhängigkeit der „technischen“ Zerreißfestigkeit der Gläser	167
15. Andere Beanspruchungsarten	172
16. Zur Natur des Glaszustandes	173
Anhang. Festigkeitseigenschaften von Kristallen	176
17. Kerbstellenverteilung von Einkristallen	176
[17,1] Eigenschaften von Kristallbaufehlern.	176
[17,2] Beschaffenheit der Bruchflächen.	178
[17,3] Realität der „molekularen“ Zerreißfestigkeit	179
18. „Technische“ Zerreißfestigkeit von Kristallen	180
[18,1] Normalspannungsgesetz der Kristallfestigkeit	180
[18,2] Kerbstellendichte und Zerreißfestigkeit	181
19. Vielkristalline Stoffe. Dauerbruch	183
20. Zum Problem der Kristallplastizität	184
Literaturverzeichnis	185
Nachträge	188

1. Einleitung und Abgrenzung. Ogleich die Festigkeitseigenschaften die hervorragendsten Kennzeichen des „festen“ Aggregatzustandes darstellen und den Gegenstand frühester technischer Betätigung gebildet haben, ist man von ihrem vollen Verständnis und ihrer technischen Beherrschung noch ziemlich entfernt. Wie kommt es, daß man als makroskopisches Maß für die Wirksamkeit der molekularen Kohäsionskräfte lieber eine unanschauliche Energiegröße, z. B. Gitterenergie oder Sublimationswärme, namhaft zu machen pflegt, als die viel anschaulichere Spannungsgrenze der Zerreißfestigkeit? — Hier wirkt sich zunächst die Erfahrung aus, daß unsere gegenwärtige Meßgenauigkeit für die genannten Energiegrößen meist noch scharf reproduzierbare Zahlenwerte liefert, während bei Bestimmung der Zerreißfestigkeit jede Probe mehr oder minder verschiedene Ergebnisse liefert. Die Sublimationswärme erscheint dadurch als eine makroskopische *Stoffkonstante* schlechthin, die Zerreißfestigkeit dagegen als eine *individuelle Probeneigenschaft*. Verschieden *vorbearbeitete* Proben des gleichen Stoffes geben im

allgemeinen noch stärker verschiedene Zerreißfestigkeiten, während eine Energieänderung auch jetzt noch kaum nachweisbar zu sein braucht. Indem man die gefundenen Verschiedenheiten mit *Strukturunterschieden* der Proben in Verbindung bringt, gelangt man zu der Feststellung, daß Energieinhalte *unempfindlich*, Festigkeitsgren dagegen *empfindlich* sind gegen Strukturverschiedenheiten, die so geringfügig sein können, daß sie der makroskopischen Wahrnehmung überhaupt entzogen bleiben. — Damit steht der zweite unterscheidende Gesichtspunkt in nächstem Zusammenhang. Zur Verknüpfung des Energieinhaltes mit den Molekularkräften genügt im allgemeinen eine einfache Idealisierung des Festkörpers, etwa das geometrisch-regelmäßige Kristallgitter oder die Annahme eines bestimmten mittleren Atomabstandes; die unzählbaren Freiheitsgrade der wirklichen Molekularanordnung werden durch die vorausgesetzte gleiche Wirksamkeit auf die wenigen Freiheitsgrade des Einzelatoms zurückgeführt. Anders bei den Festigkeitsgren, wo die Wirksamkeit geringfügiger Strukturunterschiede jede Nivellierung dieser Art unmöglich macht. Wir kennen und beherrschen daher den Zusammenhang der Molekularkräfte mit den *strukturunempfindlichen* Energieinhalten, nicht aber mit den *strukturempfindlichen* Festigkeitseigenschaften (43).

Zum Verständnis der Festigkeitstatsachen ist somit eine *genauere* Kenntnis der Struktur der Festkörper erforderlich als bei irgendwelchen *strukturunempfindlichen* Eigenschaften. Man weiß, daß in den Kristallen der regelmäßige Gitterbau vorherrscht, so daß die Struktur des wirklichen Kristalls durch unvollkommene Ausbildung seines Gitterbaues zu kennzeichnen ist. ber Anzahl, räumliche Verteilung und Eigenschaften seiner Baufehler oder Störstellen liegen vielseitige, jedoch noch lange nicht erschöpfende Feststellungen vor [SMEKAL (6)]. Man kann sie allgemein als Inhomogenitäten eines an sich homogenen Grundmaterials auffassen. *Welche Züge dieser allgemeinen Inhomogenität der Festkörper sind für ihre Festigkeitseigenschaften maßgebend?* Sind es einzelne, isolierte Inhomogenitäten, oder kommt es auf das Zusammenwirken einer Mehrzahl von ihnen an?

Es ist offenkundig, daß die Anzahl der vorhandenen Möglichkeiten zu groß und manche von ihnen zu verwickelt sind, als daß eine rasche Beantwortung solcher Fragen auf rein rechnerischem Wege erwartet werden könnte. Die Vielzahl der in Betracht kommenden Veränderlichen hat es vielmehr unumgänglich gemacht, die Feststellung der magebendsten Parameter durch ein dauerndes Zusammenwirken von Theorie und Experiment abzukürzen. Obgleich auf diesem Wege bereits verschiedene Teilantworten erhalten werden konnten (6), ist das Problem nach wie vor zu umfassend geblieben, als daß eine überzeugende Gesamtlösung in naher Aussicht stnde. Man muß daher eine aus der Natur des Gegenstandes entspringende Vereinfachung suchen. Eine solche Möglichkeit liefert die Tatsache, daß zahlreiche Festkörper mit sinkender Temperatur immer unplastischer werden und daß amorphe

Körper unterhalb einer gewissen Temperaturgrenze sogar völlig unplastisch erscheinen. Es gibt somit einen Bereich, in dem die *Festigkeitseigenschaften von Plastizitätserscheinungen praktisch unabhängig* sind. Da dieses Gebiet durch Verminderung oder Ausschaltung der Wärmebewegung erhalten wird, darf man erwarten, daß es die *Grundzüge der Festigkeitseigenschaften* in sich schließt, zu denen in höheren Temperaturen die *Plastizitätsvorgänge als Komplikation* hinzutreten [SMEKAL (46)]. Die sekundäre Natur der Plastizitätserscheinungen erfordert demgemäß einen Verzicht auf den Zusammenhang mit den Molekularvorgängen, wenn man die Plastizität als selbständigen Grenzfall des Festigkeitsverhaltens zu behandeln beabsichtigt; die fruchtbare Konzeption des „*idealplastischen*“ Körpers und damit verwandte Abstraktionsformen der Festkörper dienen tatsächlich nur rein phänomenologischen Plastizitätstheorien [GEIRINGER-PRAGER (4)].

Der vorliegende Bericht betrifft den entgegengesetzten Grenzfall des *spröden* Festkörpers. Der „*ideal spröde*“ Körper muß, wie sich zeigen wird (Kap. 7,5), durch das *Fehlen jeder, selbst molekularer plastischer Formänderungen* definiert werden, wogegen beim „*makroskopisch spröden*“ Körper, dem spröden Körper schlechthin, nur das Unterbleiben makroskopischer bildsamer Formänderungen gefordert ist. Die Tragweite dieser und einiger weiterer Unterscheidungen hat sich erst bei der Diskussion [SMEKAL (47, 49)] einer Reihe von uns veranlaßter Festigkeitsuntersuchungen an Gläsern (64, 71, 92, 93, 95, 104, 105, 106, 110, 115) herausgestellt, über deren Ergebnisse hier erstmals im weiteren Zusammenhang berichtet wird (Kap. 11—14). Den Ausgangspunkt der hier dargelegten neueren Entwicklung bildet eine bekannte Untersuchung von A. A. GRIFFITH (17), in der das Wesen des Zerreißvorganges an einem rechnerisch zugänglichen und experimentell prüfbareren Grenzfall (Kap. 4; 5,1) zum ersten Male zutreffend erfaßt worden ist.

Der Übersichtlichkeit halber werden die meisten folgenden Betrachtungen für *homogene Zugbeanspruchung zylindrischer Festkörper* angestellt, um so mehr, als sowohl theoretisch (Kap. 6) wie empirisch (Kap. 11, 15) gezeigt werden kann, daß die Überwindung der Kohäsion bei allen übrigen Beanspruchungsarten grundsätzlich auf die gleiche Weise zustande kommt. Die für andere Beanspruchungsarten vorliegenden Versuchsergebnisse sollen daher nur dort eingehender betrachtet werden, wo durch sie weitergehende Folgerungen möglich sind. — Ferner betrachten wir zunächst nur *isotrope* Festkörper und verschieben die Angabe der bei anisotropen Stoffen hinzukommenden Besonderheiten auf ihre Anwendung bei Einkristallen (Kap. 17—19). Daß diese vorläufige Einschränkung nur quantitativ von Einfluß ist und keine qualitative Bedeutung besitzt, hat gelegentlich schon W. VOIGT (58) hervorgehoben.

I. Theoretische Grundlagen.

2. **Homogener Körper. Oberflächenenergie und „molekulare“ Zerreißfestigkeit.** [2,1] *Kontinuumsauffassung.* Beim *homogenen* spröden Körper kann man die phänomenologische Betrachtungsweise der Kontinuums-

auffassung zugrunde legen, wenn man das Bestehen einer *spezifischen Oberflächenenergie* σ berücksichtigt und die *Reichweite* r_0 der *Molekularkräfte* größenordnungsmäßig als bekannt voraussetzt. Die spezifische Oberflächenenergie ist definiert als jene Arbeit, die zur Erzeugung bzw. Vergrößerung einer Oberfläche je Flächeneinheit erforderlich ist. Die empirischen Oberflächenenergien der kristallisierten wie der amorphen Festkörper sind von der temperaturunabhängigen Größenordnung (5)

$$\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}^2; \quad (1)$$

als Größenordnung der Reichweite der Molekularkräfte kann man

$$r_0 \sim 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm} \quad (2)$$

annehmen.

Die Überwindung der Kohäsion der Festkörper bedeutet stets Schaffung neuer Oberflächen. Sie muß mit der Leistung von Oberflächenenergie auf Kosten elastischer Deformationsarbeit verbunden sein, da eine nennenswerte Mitwirkung von Wärmeenergie beim homogenen Körper nicht in Betracht kommt. Die Bestimmung der elastischen Deformationsarbeit eines Festkörpers ist Aufgabe der Elastizitätstheorie. Die herkömmliche Form dieser Theorie benutzt das HOOKEsche Gesetz der Proportionalität von elastischer Dehnung δ und Spannung S , wobei für die Elastizitätsmoduln E der Festkörper größenordnungsmäßig

$$E = 10^5 - 10^6 \text{ kg/cm}^2 \quad (3)$$

gilt. Der HOOKEsche Ansatz

$$S = E \cdot \delta \quad (4)$$

für isotrope Körper ist in Strenge nur bei unendlich kleinen Dehnungen zutreffend und müßte für den hier erforderlichen Anwendungsbereich durch den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung für *endliche Deformationen* ersetzt werden. Man hat darauf bisher verzichtet, weil die Abweichungen von (4) keine größenordnungsmäßigen Verschiedenheiten bedingen.

Für *homogene Zug- oder Druckbeanspruchung* wird die elastische Deformationsarbeit A je Volumeneinheit nach (4)

$$A = \int_0^{\delta} S \cdot d\delta = S^2/2E. \quad (5)$$

Nimmt man an, daß eine Bruchfläche gebildet wird, wenn die in einer Schicht von der Dicke r_0 enthaltene elastische Arbeit je Flächeneinheit mit der Oberflächenenergie σ übereinstimmt (7, 35, 5), so erhält man aus $A/\delta = \sigma$ für die Zerreißspannung S_{\max}

$$S_{\max} = \pm \sqrt{2E\sigma/r_0} \sim 10^4 - 2 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2. \quad (6)$$

Wie man bemerkt, bleiben Lage, Größe und Beschaffenheit der Bruchflächen *unbestimmt*; der Bruchvorgang könnte längs aller Bruchflächenelemente zugleich eintreten und würde praktisch *temperaturunabhängig* verlaufen, da σ eine nur sehr geringe und E nur eine mäßige

Temperaturveränderlichkeit besitzt. Diese Folgerungen erscheinen ebenso befremdlich wie die Höhe der Grenzspannung (6) und die Gleichheit ihres absoluten Betrages für Zug- und Druckbeanspruchung. Doch können, wie sich zeigen wird, daraus keine begründeten Einwendungen gegen die der Berechnung zugrunde gelegten Annahmen gefolgt werden.

[2,2] *Molekulartheoretische Auffassung.* Die Ableitung von (6) enthält in der Benutzung der Reichweite der Molekularkräfte einen wesentlich molekulartheoretischen Zug. Man kann die Zerreißspannung des homogenen Körpers auch auf rein molekulartheoretischem Wege ermitteln, wie das zuerst von ZWICKY für das Steinsalzgitter durchgeführt wurde (63). Man betrachtet hierbei den Zusammenhang zwischen Dehnung und Gitterenergie, und findet, daß die Gitterenergie für eine bestimmte kritische Dehnung δ_0 durch ein Maximum geht, bei dem auch die elastische Anspannung S einen Höchstwert erreicht. S_{\max} ergibt sich hier somit ohne explizite Benutzung der Oberflächenenergie σ , zu deren exakter Berechnung die vollständige Trennung der entstehenden Bruchflächen eingetreten sein muß [BORN-STERN (12)], während die Elastizitätsmoduln E für kleine Deformationen berechnet werden können [BORN (I, II)]. Für σ , E und S_{\max} ergibt sich so eine *volle Bestätigung der Größenordnungen* (1), (3) und (6) (10, 21, 63). Die genaueren Zahlenwerte sind naturgemäß von den benutzten Ansätzen für die Molekularkräfte abhängig; sie brauchen hier nicht näher betrachtet zu werden, jedoch sei hervorgehoben, daß sie jede Bezugnahme auf das HOOKESche Gesetz (4) entbehrlieh machen, so daß diese auf die Größenordnung von (6) keinen Einfluß nimmt.

Die Zerreißspannungen (6) sind ganz allgemein von der gleichen Größenordnung wie jene, die zur Überwindung der Anziehung zwischen einem Paar benachbarter Molekularbausteine des Festkörpers erforderlich sind. Sie sollen daher als „molekulare Zerreißfestigkeiten“ der Stoffe bezeichnet werden [SMEKAL (42)]. Im gewöhnlichen makroskopischen Zugversuch konnte GRIFFITH ihre Realität an besonders hergestellten Glas- und Quarzglasfden (Kap. 9) sicherstellen (17). — Zur Abschätzung der molekularen Zerreißfestigkeiten für beliebige Stoffe sei darauf hingewiesen, daß für die kritische Zerreidehnung δ_0 mittels (4), (6) und (3) ein HOOKEScher Näherungswert

$$|\delta'_0| = \sqrt{2 \sigma / E r_0} \sim 0,1 \quad (7)$$

erhalten wird, so daß allgemein

$$S_{\max} \sim 0,1 \cdot E. \quad (8)$$

Die Beziehungen (7) und (8) sind sowohl für Zug- als auch für Schubbeanspruchung auch auf gittertheoretischem Wege begründet worden (14).

[2,3] *Inhomogene Beanspruchungen.* Die vorstehenden Betrachtungen sind für *inhomogene* mechanische Beanspruchungen homogener Körper bisher nicht durchgeführt. Die Frage nach den *Bedingungen des Brucheintrittes* ist hier unter ähnlichen makroskopischen Gesichtspunkten [vgl. (5)] zu beantworten versucht worden wie beim Problem der *Elastizitätsgrenze ideal-*

plastischer Festkörper (4). Das Ziel aller derartigen Bemühungen ist die Auf-
findung einer geeigneten Funktion der Hauptspannungskomponenten des
Beanspruchungszustandes und eines kritischen Grenzwertes für diese Funk-
tion, der die konkrete Bruchbedingung liefern könnte. Es ist kaum ver-
wunderlich zu nennen, daß diese Versuche bisher ergebnislos blieben, da sie
es verabsäumten, auf die Natur des Zerreißvorganges und die Bedeutung der
Oberflächenenergie für ihn, näher einzugehen. Im folgenden wird sich zeigen,
*daß der Bruchvorgang stets von vorhandenen Oberflächen ausgeht und daß der
örtlichen Überwindung der „molekularen Zerreißfestigkeit“ dabei eine ent-
scheidende Rolle zukommt* (50).

**3. Athermischer homogener Körper mit Kerbstellen. Allgemeine
Bruchbedingung.** Die Tatsache, daß die im gewöhnlichen Zugversuch
bestimmten Zerreißfestigkeiten der Stoffe hinter den molekularen
Zerreißfestigkeiten (6) um Größenordnungen zurückbleiben, und daß
dabei stets bestimmte Bruchflächen auftreten, legt es nahe, beide Er-
scheinungen mit der *Wirksamkeit von Kerbstellen* in Verbindung zu
bringen. Unter „Kerbstellen“ sollen beliebige Inhomogenitäten des
Körpers, etwa Hohlräume oder Fremdstoffeinschlüsse, verstanden
werden. Die elastische Anspannung des Körpers erzeugt nämlich in
der Umgebung einer jeden Inhomogenität Spannungssteigerungen — das
allgemeine Kennzeichen von „Kerbwirkung“. Die größten Spannungs-
werte treten an der Begrenzung jeder Inhomogenität auf; der Ort ihres
Höchstwertes soll als „Kerbgrund“ bezeichnet werden. Die nachfolgenden
Betrachtungen können leicht auf den Fall beliebig zahlreicher „Kerb-
stellen“ ausgedehnt werden. Da die eingangs genannten Eigentümlich-
keiten der Bruchvorgänge *qualitativ* bereits durch das Vorhandensein
einer *einzig* Kerbstelle hervorgebracht werden können, soll zunächst
nur die *Wirksamkeit einer einzigen Kerbstelle im homogenen Körper*
betrachtet werden.

In der Tat sorgt die durch Anspannung des Körpers am Kerbgrunde
entstehende elastische Spannungs„spitze“ dafür, daß die Kohäsions-
grenze bei wachsender Beanspruchung zuerst an dieser Stelle über-
schritten wird. Die Bruchflächen entstehen daher durch fortschreitende
Erweiterung des Kerbgrundes zu einem „Anriß“, der schließlich den
gesamten Körperquerschnitt durchsetzt. *Der Bruch ist also durch eine
bestimmte Ausgangsstelle und einen zeitlichen Verlauf gekennzeichnet*; über-
dies hat die spannungssteigernde Wirkung der Kerbstelle zur Folge,
daß die Bruchlast kleiner bleiben muß als jene eines gleichartigen Körpers
ohne Kerbstelle. Sieht man von der durch die Kerbstelle veranlaßten ört-
lichen Spannungsinhomogenität ab, so kann durch Division mit dem
Stabquerschnitt wieder eine homogene Zerreißspannung errechnet werden,
die als „*technische Zerreißfestigkeit*“ des Probestabes bezeichnet wird
[SMEKAL (42)] und natürlich kleiner als die „*molekulare Zerreißfestigkeit*“
des Stoffes bleibt.

Wenn hier ausdrücklich vorausgesetzt wird, daß der Wärmebewegung
kein Anteil am Zerreißvorgang zukommen soll, dann muß die *Oberflächen-
energie der entstehenden Bruchflächen* wie in Kap. 2,1 allein auf Kosten

elastischer Deformationsarbeit geschaffen werden. Das Ausmaß dieser Arbeit hängt jetzt aber von der *individuellen inhomogenen Spannungsverteilung in der Nachbarschaft der Kerbstelle* ab und von der *Veränderung dieser Spannungsverteilung durch das Fortschreiten des Bruchvorganges*. In Erweiterung einer von GRIFFITH (17) angestellten Betrachtung (5, 42) kann hierzu die folgende allgemeine *energetische Stabilitätsüberlegung* entwickelt werden, die allenfalls eine rechnerische Ermittlung der Bruchgrenze möglich macht.

Wie immer auch die Kerbstelle und die stationäre Beanspruchungsart des athermischen Probekörpers beschaffen seien — der elastische Spannungszustand unterhalb seiner Bruchgrenze ist jedenfalls ein *stabiler Gleichgewichtszustand*. Nach einem bekannten Satz der Mechanik besitzt also die potentielle Energie des gesamten Systems einen *Kleinstwert* gegenüber allen denkbaren Nachbarzuständen. Daran ändert auch jede beliebige Zunahme der Beanspruchungen nichts, solange die Kerbstelle völlig unverändert bleibt. Läßt man nun zu, daß die Kerbstelle eine mit Oberflächenvergrößerung verknüpfte Änderung erfährt, dann muß man feststellen, ob *dieser* Veränderung nicht etwa ein *geringerer* Potentialwert zukommen kann als der Beanspruchungszunahme bei unveränderter Kerbstelle. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im letzteren Falle die von den äußeren Lasten während ihrer Vergrößerung geleistete Arbeit sich zur Gänze als Zunahme der elastischen Energie im Körper vorfindet, während der aufgewendete Betrag an Oberflächenenergie davon abzuziehen ist, falls die Kerbstelle verändert wird. Zeigt sich, daß die potentielle Energie bei Vergrößerung der Kerbstellenoberfläche abnimmt, dann sei jene Beanspruchung aufgesucht, für die der *Sattelwert der potentiellen Energie* erreicht wird. Er entspricht offenbar einem *labilen* Gleichgewichtszustand.

Beim Überschreiten des labilen Beanspruchungszustandes treten jene *Kerbstellenveränderungen* ein, die *mit der größtmöglichen Oberflächenzunahme* verbunden sind. Dafür bestehen mehrere Möglichkeiten:

A. Die Kerbstelle kann (wie GRIFFITH stillschweigend angenommen hat) so beschaffen sein, daß ihre Vergrößerung keine endliche Schranke besitzt; der Sattelwert der potentiellen Energie liefert hier unmittelbar die *Bruchgrenze des spröden Körpers*.

B. Besteht eine endliche Schranke für die Fortpflanzung der Anrißbildung, dann sind *inelastische Veränderungen* eingetreten, die *nicht zum Bruche führen* und im allgemeinen nur bei genauer Umkehrung des Beanspruchungsvorganges restlos rückgängig zu machen sind¹; der

¹ Andernfalls kann nämlich im Augenblick der Wiedervereinigung der Bruchflächen eine gewisse „Schlitzverschiebung“ vorhanden sein, die dann weiterhin erhalten bleibt und naturgemäß mit dem Auftreten von Eigenspannungen im Körperinneren verbunden ist. Vgl. hierzu die Untersuchungen (33, 34, 57, 60) über die Arten des elastischen Gleichgewichtes in mehrfach zusammenhängenden Festkörpern, sowie die entsprechenden Ausführungen in den zusammenfassenden Darstellungen von COKER-FILON (2) und L. FÖPPL-NEUBER (3).

Sattelwert der potentiellen Energie bestimmt hier eine *von der Bruchgrenze unabhängige Elastizitätsgrenze des spröden Körpers*.

C. Um den Bruch herbeizuführen, muß im Falle B weitere Beanspruchungszunahme stattfinden, bis ein neuer Sattelwert der potentiellen Energie erreicht ist. Wird er überschritten, dann bestehen die Möglichkeiten A und B von neuem, bis schließlich einmal nur mehr A auftritt und auch hier die Bruchgrenze erreicht ist.

Für den athermischen Probekörper sind Bruchbeginn und Bruchfortschritt somit allgemein auf den Wettstreit zweier verschiedener möglicher Veränderungen des beanspruchten Zustandes zurückgeführt, auf die Konkurrenz von weiterer elastischer Anspannung und von Anrißbildung. Dabei hängt es im allgemeinen von der *Beschaffenheit der Kerbstelle und der Beanspruchungsart* ab, ob der Bruchvorgang in der geschilderten Weise *ein- oder mehrphasig* verläuft. Der Fall B kann vor allem bei ungleichförmigen äußeren Beanspruchungen verwirklicht sein oder bei gleichförmigen Beanspruchungen, wenn eine Kerbstelle und eine Körperoberfläche (Kap. 4,1) oder mehrere Kerbstellen untereinander (Kap. 6) in Wechselwirkung treten.

4. Kerbwirkung verschiedener Kerbstellentypen. Der vorliegende Abschnitt bringt nur Ergebnisse der reinen Elastizitätstheorie. Er soll quantitative Aussagen vermitteln über das *Ausmaß von Kerbwirkungen*, über den *Einfluß der Lage einer Kerbstelle in der Nähe einer Körperoberfläche* und über die *Abhängigkeit der Kerbwirkung von der Art der „äußeren“ Beanspruchung*. Da, abgesehen von Fällen reiner und zusammengesetzter Biegung, rechnerisch nur *Spannungsverteilungen* untersucht wurden, die *in großer Entfernung von der Kerbstelle gleichförmig sind*, sollen von vornherein nur homogene „äußere“ Beanspruchungen betrachtet werden. Eine ausgezeichnete Rolle spielt hierbei die reine Zugbeanspruchung durch eine äußere Zugspannung S . Für die an der Kerbstelle auftretende *maximale Randspannung* R_{\max} gilt dann stets eine Beziehung von der Form

$$R_{\max} = k \cdot S, \quad (9)$$

so daß die „Kerbzahl“ k als Maß für die größte vorkommende Spannungserhöhung betrachtet werden kann. Am Orte der maximalen Randspannung findet sich auch die stärkste Konzentration von elastischer Verformungsenergie; der Anteil von R_{\max} an ihr ist nach (5) durch

$$A_{\max} = k^2 \cdot \frac{S^2}{2E} \quad (9a)$$

gegeben und somit von der Kerbzahl *quadratisch* abhängig¹.

¹ Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, beschränken wir uns im vorliegenden Bericht auf hohlraumartige Kerbstellen. Von Fremdstoffeinschlüssen herührende Kerbwirkungen finden sich in einer Anzahl der im folgenden zitierten Arbeiten gleichfalls durchgerechnet; sie führen zu ähnlichen Kerbzahlen wie Hohlräume.

[4,1] *Zweidimensionale Probleme.* Die zweidimensionalen Kerbstellenprobleme haben den Vorzug, der Rechnung noch eher zugänglich zu sein als die dreidimensionalen (Kap. 4,2) und trotzdem alle wesentlichen Züge aufzuweisen. Ferner sind ihre Spannungsverteilungen und damit auch die Kerbzahlen in (9) nach einem Satz von MICHELL (33) bei Abwesenheit von Eigenspannungen von den elastischen Konstanten der Stoffe unabhängig. Endlich liegt im *spannungsoptischen Verfahren* (2, 3) ein Hilfsmittel vor, das jede beliebige ebene Spannungsverteilung auf experimentellem Wege zu bestimmen erlaubt und daher auch rechnerisch nicht erfaßbare Kerbstellentypen der Behandlung zugänglich macht. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse dieser Art findet sich in dem grundlegenden Werke von COKER und FILON [(2), ferner (59)]; neuere Fortschritte haben insbesondere L. FÖPPL und H. NEUBER (3) mitgeteilt.

Das einfachste Modell einer zweidimensionalen „Kerbstelle“ liefert das *kreisförmige Loch* in einer unendlich ausgedehnten Ebene (27, 31, 55, 52, 51, 56, 16), wobei ein eigentlicher Kerb„grund“ allerdings nicht angebar ist (Abb. 1a). Bei reiner Zugbeanspruchung treten die höchsten Randspannungen an den Endpunkten des zur Zugrichtung senkrechten Kreisdurchmessers auf, wobei $k = 3$ ist. Im Sinne des DE ST. VENANTSCHEN Prinzips klingen die von S abweichenden Spannungen außerhalb der Kerbstelle rasch ab und sind jenseits eines Kreises mit dem 5fachen Durchmesser des Kreisloches nahezu unmerklich. Der Durchmesser dieses Spannungs„hofes“ um die Kerbstelle ist daher noch von der gleichen Größenordnung wie jener der Kerbstelle selbst. Befindet sich das Kreisloch in einer Halbebene oder innerhalb eines geradlinig begrenzten Streifens, so ändert sich an der Beschaffenheit des Spannungs„hofes“ solange nichts, bis dieser an eine der äußeren Berandungen „anstößt“. Bei symmetrischer Lage des Loches im Streifen (22, 23, 28) nimmt k zu, und zwar desto mehr, je stärker das Verhältnis r/d von Lochhalbmesser zu halber Streifenbreite vergrößert wird; für $r/d = 0,50$ z. B. wird $k = 4,32$ (Abb. 1b). Auch merkliche Annäherung des Loches an die zur Zugrichtung parallele Begrenzung einer Halbebene (26) bewirkt, daß die Spannungsmaxima an den Endpunkten des zur Zugrichtung senkrechten Lochdurchmessers über $k = 3$ hinaus ansteigen, jedoch wächst der dem äußeren Rande benachbarte Spannungshöchstwert $R_{\max}^{(1)}$ rascher an als der entferntere $R_{\max}^{(2)}$ (Abb. 1c). Bei $r/d = 0,32$ ($k_1 = 3,16$; $k_2 = 3,07$) und $r/d = 0,50$ ($k_1 = 3,50$; $k_2 = 3,13$) sind die Veränderungen noch verhältnismäßig gering; die gleiche Spannungsspitze wie im Streifen bei $r/d = 0,50$ (Abb. 1b) ergibt sich hier erst für $r/d = 0,75$ ($k_1 = 4,37$; $k_2 = 3,27$). Läßt man das Kreisloch in die äußere Berandung eintreten, so geht k für die Halbkreiskerbe (Abb. 1d) wieder auf den fernab von jeder Berandung (Abb. 1a) erhaltenen Wert 3 zurück (32).

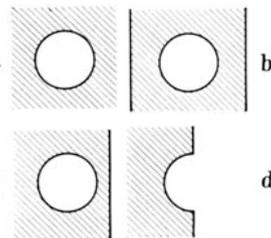


Abb. 1. Kreisloch im zweidimensionalen Körper.

Der einzige durchgerechnete Fall einer Mehrzahl von Kerbstellen betrifft die unendliche gerade Reihe von äquidistanten Kreislöchern (24). Zum Vergleich mit dem Vorstehenden soll nur das Verhältnis $r/d = 50$ von Lochhalbmesser und halbem Mittelpunktsabstand der Löcher näher betrachtet werden. Bei Zug parallel und senkrecht zur Lochreihe treten die maximalen Randspannungen wieder an den Endpunkten der zur Zugrichtung senkrechten Lochdurchmesser auf; im ersten Fall ist $k = 2,16$, im letzteren $k = 3,24$. Folgen die Löcher parallel zur Zugrichtung aufeinander, dann tritt also

gegenüber dem Einzelloch ($k = 3$) eine bedeutende Verminderung der Kerbwirkung auf, bei Zug quer zur Lochreihe eine nur mäßige Steigerung, die hinter jener des Kreisloches im Streifen ($k = 4,32$) bedeutend zurückbleibt und auch noch vom randnahen Kreisloch in der Halbebene ($k = 3,50$) übertroffen wird. Für $r/d < 0,1$ würden beliebig zahlreiche Löcher in beliebiger

Anordnung nicht mehr anders als das Einzelloch ($k = 3$) wirksam sein.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß die höchsten Spannungsspitzen bei randnaher Lage der Kerbstelle auftreten und daß die Annäherung an andere Kerbstellen geringere Zunahmen der Kerbwirkung zur Folge hat. Dagegen liefert die randliche Halbkreiskerbe keine andere Kerbwirkung als das randferne Vollkreisloch. Man wird ähnliche Ergebnisse im allgemeinen auch für Kerbstellen beliebiger Form voraussetzen dürfen. Jedenfalls kann dadurch für jede Spannungsverteilung in Körpern mit Kerbstellen eine Oberflächenschicht besondere Bedeutung gewinnen, deren Dicke die Größenordnung der Kerbstellenabmessungen besitzt. Daß diese Sonderstellung ober-

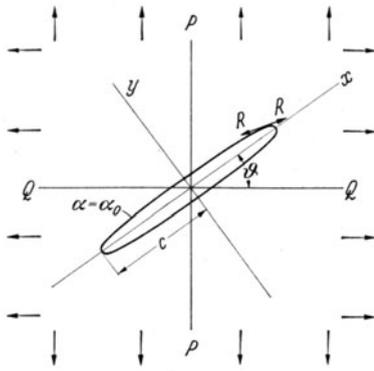


Abb. 2. Elliptisches Loch in der unendlich ausgedehnten Ebene.

flächennaher Schichten auch die Festigkeitseigenschaften beeinflusst, wäre naheliegend, entzieht sich jedoch vorläufig noch einer endgültigen Beurteilung.

Der Fall eines elliptischen Loches in einer unendlich ausgedehnten Ebene ist für beliebige gleichförmige „äußere“ Beanspruchungen durchgerechnet

(29, 25, 36, 61, 54, 40, 16). Auch eine Abschätzung des Einflusses einer randnahen Lage in der Halbebene ist versucht worden (2). Das elliptische Loch enthält einerseits das Kreisloch als Spezialfall in sich, andererseits auch den praktisch wichtigeren Grenzfall eines geraden Risses von sehr geringer Breite (25, 17, 18, 39). — Wegen ihrer Bedeutung für Späteres soll die Verteilung der Randspannungen für eine beliebige gleichförmige „äußere“ Beanspruchung näher gekennzeichnet werden; es kann daraus entnommen werden,

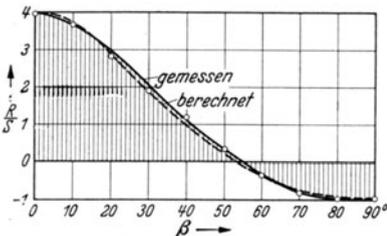


Abb. 3. Spannungsoptisch gemessener und berechneter Verlauf der Randspannung für ein elliptisches Loch mit $a/b = 1,50$ und $\theta = 0$. (E. G. COKER.)

den, wie stark eine Kerbwirkung von der äußeren Beanspruchungsart und der Orientierung der Kerbstelle gegen die letztere abhängig ist.

Wählt man die Richtungen der großen und kleinen Halbachsen, a , b der Randellipse als Achsen eines kartesischen Koordinatensystems x , y , so kann man durch die Transformation

$$x + iy = c \cdot \text{Cof}(\alpha + i\beta)$$

die zum Brennpunkt Abstand $2c$ gehörigen elliptischen Koordinaten α , β einführen. Die Gleichung des Lochrandes ist dann $\alpha = \alpha_0$ und jedem β entspricht ein bestimmter Randpunkt (α_0, β) . Wegen der Spannungsfreiheit des Lochrandes wird die Richtung der Randspannung $R(\alpha_0, \beta)$ in (α_0, β) durch die Ellipsentangente daselbst festgelegt. — Die gleichförmige äußere Beanspruchung soll in großer Entfernung vom Ellipsenloch durch die zueinander senkrechten Hauptspannungen P , Q gegeben sein, wobei x und Q

den Winkel ϑ einschließen (Abb. 2). Die Randspannung $R(\alpha_0, \beta)$ ist dann (18) durch den Ausdruck bestimmt:

$$R(\alpha_0, \beta) = \frac{(P+Q) \sin 2\alpha_0 + (P-Q) \cdot (e^{2\alpha_0} \cdot \cos 2\beta - 1) \cdot \cos 2\vartheta + (P-Q) \cdot e^{2\alpha_0} \sin 2\beta \cdot \sin 2\vartheta}{\cos 2\alpha_0 - \cos 2\beta} \quad (10)$$

Die Höchstwerte R_{\max} der Randspannungen erhält man hieraus durch Differentiation nach β ; sie sind gleich groß, gehören den Endpunkten des gleichen Ellipsendurchmessers an und liegen bei langgestreckten Ellipsen stets in der Nähe der „Riß“enden. Bei reiner Zugbeanspruchung $P = S$,

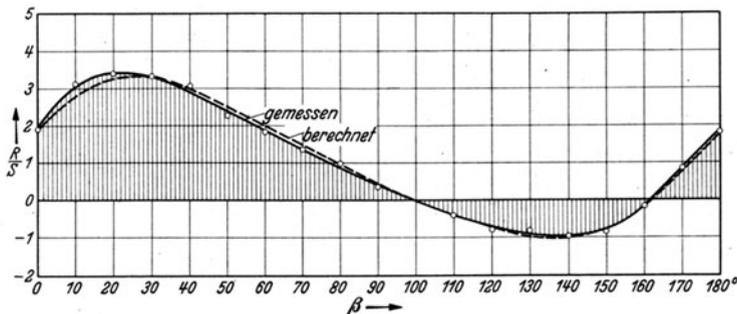


Abb. 4. Spannungsoptisch gemessener und berechneter Verlauf der Randspannung für ein elliptisches Loch mit $a/b = 1,50$ und $\vartheta = 49^\circ$. (E. G. COKER.)

$Q = 0$ gilt ersichtlich wiederum (9); R_{\max} steht parallel zu S und erreicht seinen größten Wert für $\vartheta = 0$, wobei die Kerbzahl den Höchstwert

$$k_{\max} = 1 + 2a/b \quad (11)$$

annimmt. — Diese Ergebnisse sind von COKER auf spannungsoptischem Weg (2) an Modellplatten für ein elliptisches Loch mit dem Achsenverhältnis $a/b = 3/2$ und reine Zugbeanspruchung sowohl für $\vartheta = 0$ als auch für $\vartheta = 49^\circ$ geprüft worden. Die aus (10) für beide Fälle berechneten Randspannungen $R(\alpha_0, \beta)$ sind in Abb. 3 und 4 in Abhängigkeit vom Winkel β aufgetragen und den Messungsergebnissen gegenübergestellt, mit denen sie befriedigend übereinstimmen. Für $\vartheta = 0$ und $\beta = 0$ bestätigt sich die hier nach (11) zu erwartende Kerbzahl $k_{\max} = 4$, während für $\vartheta = 49^\circ$ nur $k = 3,43$ bei $\beta = 25^\circ$ gefunden wird; die Abhängigkeit der Kerbwirkung von der Orientierung der Lochachse gegen die äußere Zugrichtung ist somit sehr ausgesprochen. — Der Verlauf der Hauptspannungslinien in der Nachbarschaft des elliptischen Loches ist für $\vartheta = 0$ in Abb. 5 wiedergegeben; die linke Hälfte der Abbildung enthält den zu seiner Konstruktion benutzten Isoklinenverlauf, d. h. die spannungsoptisch bestimmten Kurven gleicher Neigung des Hauptspannungskreuzes gegen das rechtwinklige Koordinatensystem. Besonders der Isoklinenverlauf zeigt deutlich, daß der Spannungs„hof“ um die Kerbstelle auch hier wieder einen Bereich umfaßt, dessen Durchmesser noch die gleiche Größenordnung besitzt wie die Abmessungen der Kerbstelle. Nach dem DE ST. VENANTschen Prinzip ist das auch für beliebig geformte Kerbstellen anzunehmen.

Im Grenzfall des geraden Risses ist α_0 in (10) sehr klein zu nehmen. Für $\vartheta = 0$ wird $R(\beta)$ jetzt ganz allgemein von Q unabhängig, so daß die Kerbwirkung des geraden Risses nur von der zur Rißerstreckung senkrechten äußeren Spannungskomponente abhängt („Normalspannungsgesetz“). Bezeichnet $\lambda = 2c$ die Rißlänge und ρ den Krümmungshalbmesser der Rißenden, dann ergibt sich an Stelle von (11) für die Kerbzahl des geraden Risses

$$k = \sqrt{2\lambda/\rho} \quad (12)$$

Aus Symmetriegründen ist anzunehmen, daß diese Kerbzahl auch für den senkrecht zum Rande einer Halbebene eingeschnittenen geraden Riß von der Tiefe $\lambda/2 = c$ zutrifft (19).

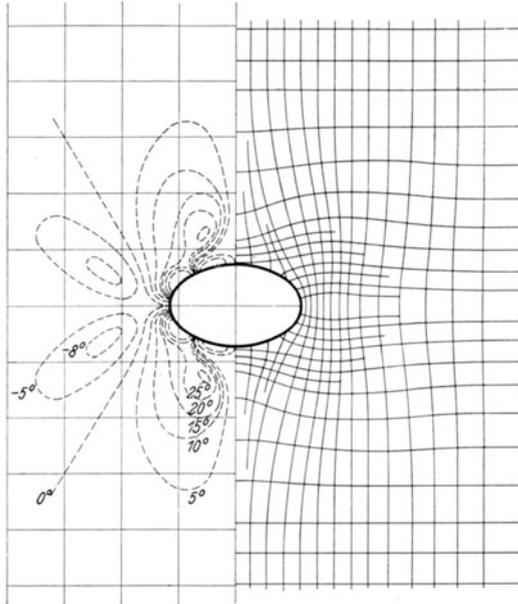


Abb 5. Elliptisches Loch in der unendlich ausgedehnten Ebene bei gleichförmiger äußerer Zugbeanspruchung. $a/b = 1,50$ und $\theta = 0^\circ$ (vgl. Abb. 3). Rechts: Hauptspannungslinien, links: Isoklinenverlauf. (E. G. COKER.)

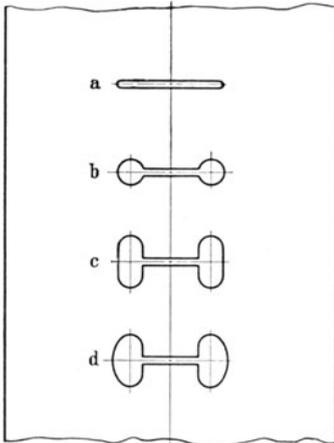


Abb. 6. Verminderung der Kerbwirkung an den Reißenden durch Vergrößerung der Krümmungshalbmesser. (E. G. COKER.)

dem auch für Schub- und Torsionsbeanspruchung (30, 53, 41). Bedeutet μ das Poissonsche Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation.

Mit dem Vorstehenden ist die Liste der rechnerisch streng behandelbaren ebenen Kerbstellenprobleme erschöpft. Bei Kerbstellenformen, die sich auf die behandelten Typen zurückführen lassen, können die bisherigen Ergebnisse zu halbquantitativen Schlüssen benutzt werden. Ein für das Folgende (Kap. 6) wichtiges Beispiel dieser Art ist von COKER auf spannungsoptischem Wege mit Erfolg nachgeprüft worden (2, 13). Bei sehr kleinem Krümmungshalbmesser der Enden besitzt der gerade Riß nach (12) eine sehr große Kerbzahl (Abb. 6a). Zur Herabsetzung der gefährlichen Spannungsspitzen pflegt man in der Technik an den Reißenden kreisrunde Löcher anzubringen (Ab-

bild. 6b). Nach (11) kann man nun die Kerbzahl noch unter den Wert 3 für das Kreisloch herabdrücken, wenn man $a < b$ macht, d. h. elliptische Löcher anbringt, deren große Hauptachse parallel zur Zugrichtung gelegen ist (Abb. 6d). Anstatt elliptischer Löcher können auch parallel zur Zugrichtung gelegene gerade „Risse“ mit großem Krümmungshalbmesser gewählt werden (Abb. 6c). Die spannungsoptische Messung ergab im Einklang mit der Theorie, daß die Spannungsspitzen R_{\max} unter vergleichbaren Bedingungen in den beiden letztgenannten Fällen tatsächlich bedeutend stärker herabgesetzt sind als bei Benutzung von Kreislöchern.

[4,2] *Dreidimensionale Probleme.* Bei dreidimensionalen Kerbstellen sind die Randspannungen von den elastischen Konstanten der Stoffe abhängig. Für äußere Zugbeanspruchung ist bisher nur der kugelförmige Hohlraum im unendlich ausgedehnten Körper behandelt (31, 9, 53, 15), außer-

so ergibt sich für Zug

$$k = \frac{3}{2} \cdot \frac{9 - 5\mu}{7 - 5\mu} \sim 2; \quad (13)$$

die Maximalspannungen treten hierbei am Umfang des senkrecht zur Zugrichtung gelegenen Großkreises auf. — Die einzigen, der Rechnung sonst noch zugänglichen räumlichen Kerbstellentypen sind achsensymmetrische Hohlräume in tordierten Zylinderwellen (8, 41). Der Fall eines Hohlraumes von der Gestalt eines *abgeplatteten Rotationsellipsoids*, der als Seitenstück zu dem zweidimensionalen geraden Riß von großem Interesse wäre, ist daher zur Zeit nur für Torsionsbeanspruchung behandelbar (41).

Wie verständlich, ist die *Kerbwirkung des Kugelhohlraumes kleiner als die des Kreisloches* ($k = 3$) bzw. des eine ebene Platte senkrecht durchsetzenden hohlen Kreiszyllinders. Offenbar wird man *auch für beliebige dreidimensionale Kerbstellen erwarten dürfen, daß ihre Kerbwirkungen hinter jenen von geometrisch ähnlichen zweidimensionalen Kerbstellen zurückbleiben, wenn die kleinsten Krümmungshalbmesser beiderseits übereinstimmen*. Unter Umständen wird es daher möglich sein, aus den Kerbzahlen zweidimensionaler Kerbstellen obere Grenzwerte für die unbekanntenen Kerbzahlen von dreidimensionalen Kerbstellen abzuleiten.

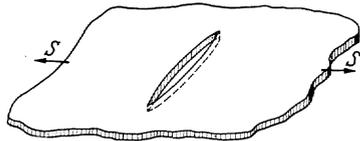


Abb. 7. Gerader Spaltriß in einer unendlich ausgedehnten ebenen Platte.

5. Theorie der Bruchgrenze des athermischen homogenen Körpers mit einzelner Kerbstelle.

Die Anwendung der in Kap. 3 begründeten allgemeinen Bruchbedingung für spröde Körper ohne Wärmebewegung setzt voraus, daß man die elastische Spannungsverteilung zu Beginn und auch während des Bruchvorganges kennt. Die Theorie ist daher in Strenge nur für eine *einzelne Kerbstelle* durchführbar, *deren Form durch den beginnenden Zerreißvorgang nicht geändert wird*.

[5,1] *Gerader Spaltriß in unendlich ausgedehnter Platte*. Wie GRIFITH gezeigt hat (17, 18), können für den geraden Riß alle erforderlichen Rechnungen tatsächlich ausgeführt werden. Der Riß habe die Länge λ und befinde sich in einer unendlich ausgedehnten Platte von der Dicke Eins (Abb. 7). Seine Erweiterung beim Überschreiten der Bruchgrenze entspricht einfach einer Verlängerung. Da sie dort ohne äußeren Arbeitsaufwand möglich ist, kommt es nur darauf an, jenen Anteil W der elastischen Energie der Platte zu kennen, der von der Anwesenheit des Risses herrührt, da auch nur dieser Energieanteil durch eine Zunahme der Rißlänge geändert wird. Zu seiner Ermittlung hat man über den gesamten Spannungs„hof“ des Risses zu integrieren, wobei nicht versäumt (17, 62) werden darf zu beachten, daß der Beitrag der das Integrationsgebiet umgebenden, unberücksichtigten Teile der unendlichen Platte beim Grenzübergang gegen Null gehen muß (18, 20). W ist von GRIFFITH sowohl für den Fall gleichförmiger äußerer Zugbeanspruchung als auch für den einer ebenen Dehnungsbeanspruchung errechnet worden (18); da sich beide leicht aufeinander zurückführen lassen, soll weiterhin nur der erstere Fall besprochen werden. Bedeutet S im Sinne des

in Kap. 4,2 begründeten „Normalspannungsgesetzes“ die zur Rißrichtung senkrechte Komponente der äußeren Zugspannung, dann gilt

$$W = \frac{\pi \lambda^2 S^2}{4 E}, \quad (14)$$

wobei E wieder den Elastizitätsmodul des Stoffes darstellt. Die zugehörige Oberflächenenergie des Risses beträgt

$$O = 2 \lambda \cdot \sigma. \quad (14a)$$

Die Bruchgrenze ergibt sich aus der Forderung

$$dW = dO. \quad (15)$$

Man erhält so für die „äußere“ Spannungskomponente S den kritischen Grenzwert

$$S^* = + \sqrt{\frac{4 E \sigma}{\pi \lambda}}. \quad (16)$$

Der Zusammenhang

$$S^* \cdot \sqrt{\lambda} = \text{konst.} \quad (16a)$$

zeigt, daß durch (15) im Sinne von Kap. 3 tatsächlich ein *labiler* Gleichgewichtszustand gekennzeichnet wird, da die zur Rißverlängerung erforderliche Grenzspannung S^* mit zunehmender Rißlänge *abnimmt*. Ist die Rißverlängerung einmal in Gang gekommen, dann muß sie sich unbegrenzt fortsetzen und entspricht somit einem *Zerreißvorgang*. S^* stellt die „*technische Zerreißfestigkeit*“ der *unendlichen Platte mit einem geraden Spalt von der Länge λ für Zug senkrecht zur Rißrichtung* dar — gleichzeitig auch die Zerreißfestigkeit der unendlichen „Halb“platte mit ebener Randfläche und senkrechtem „Halb“riß von der Tiefe $\lambda/2$ für Zug parallel zur Plattenkante.

Die zur technischen Zerreißspannung S^* gehörige maximale Randspannung R^* ergibt sich aus (9) und (12) zu

$$R^* = + \sqrt{\frac{2 \lambda}{\varrho}} \cdot S^* = + \sqrt{\frac{8 E \sigma}{\pi \varrho}}. \quad (17)$$

Sie ist *eine von der äußeren Beanspruchung und von der Rißlänge unabhängige Zugspannung*. Ihr Zahlenwert ist durch den Krümmungshalbmesser ϱ der Rißenden bestimmt. Da die Theorie des geraden Risses auf der Voraussetzung $\varrho \ll \lambda$ beruht, könnten die Ergebnisse (16) und (17) für große λ noch bei recht merklichen Rißbreiten näherungsweise brauchbar sein.

Die eingangs hervorgehobene Voraussetzung der *Bruchtheorie* des Risses, daß seine Form durch den Zerreißvorgang nicht geändert werden darf, wäre in voller Strenge aber nur erfüllt, wenn der Riß von vornherein nur die gleiche Breite besitzt, wie seine beim Zerreißen entstehende Verlängerung. Nach der Molekulartheorie ist die Zerteilung eines Körpers längs einer Ebene vollendet, sobald der Abstand der neugebildeten Oberflächen auf die doppelte Reichweite (2) der Molekularkräfte angewachsen ist; erst im Abstände $2r_0$ besitzen die neuen Oberflächen den

Vollbetrag σ der spezifischen Oberflächenenergie (12). Die Breite des Risses ist also mit $2r_0$ anzusetzen, womit

$$\varrho = r_0 \quad (18)$$

und die „innere“ kritische Zugspannung

$$R_{\max}^* = + \sqrt{\frac{8E\sigma}{\pi r_0}} \quad (19)$$

eine Stoffkonstante wird. Wie der Vergleich mit (6) zeigt, ist ihr Betrag bis auf einen Zahlenfaktor von der Größenordnung Eins ($\sqrt{4/\pi}$) identisch mit der „molekularen Zerreißfestigkeit“ (Kap. 2). Während (17) noch im Geltungsbereich des HOOKESchen Elastizitätsgesetzes gelegen sein kann, trifft dies für (19) sicherlich nicht mehr zu; in Kap. 2 ist jedoch bereits gezeigt worden, daß dies auf die Größenordnung von (6) bzw. (19) keinen Einfluß nimmt. Ist $\varrho > r_0$ und trotzdem (19) für das Zerreißen maßgebend (50) (Kap. 5,4), dann ergibt sich für die „technische“ Zerreißfestigkeit S^* an Stelle von (16) jetzt umgekehrt aus (19) und (17)

$$S^* = + \sqrt{\frac{4E\sigma}{\pi \lambda}} \cdot \sqrt{\frac{\varrho}{r_0}}. \quad (16')$$

Die vorstehenden Ergebnisse betreffen die Bruchgrenze. ber den weiteren Bruchverlauf läßt sich wegen der vorausgesetzten unendlichen Ausdehnung und Homogenität des Körpers, sowie wegen der Gleichförmigkeit der äußeren Beanspruchung aussagen, daß die Bruchflächen die gerade Richtung des ursprünglichen Risses beibehalten und daß die Bruchfortpflanzung als Ausbreitung elastischer Störungen anfänglich mit Schallgeschwindigkeit fortschreitet.

[5,2] *Ebener kreisförmiger Innenriß im unendlich ausgedehnten Körper.* Eine Erweiterung der GRIFFITHSchen Bruchtheorie auf allseits abgelossene Hohlräume scheint bisher nicht für möglich gegolten zu haben. Im folgenden wird gezeigt, wie der wichtigste derartige Fall durch einfache Dimensionsbetrachtungen erledigt werden kann.

Das dreidimensionale Gegenstück zum elliptischen Riß ist ein *Hohlraum von der Gestalt eines abgeplatteten Rotationsellipsoides*. Läßt man die kleine Ellipsenhalbachse immer mehr abnehmen, dann entsteht ein kreisscheibenfrmiger Hohlraum vom Durchmesser $\lambda = 2c$ und der Höhe 2ϱ , dessen äußere kreisringartige Begrenzung den Krümmungshalbmesser ϱ besitzt ($\varrho \ll \lambda$). Eine solche „Kerbstelle“ ist als *ebener kreisförmiger Innenriß* zu kennzeichnen.

Wenn die „uere“ gleichförmige Beanspruchung des unendlich ausgedehnten Körpers durch eine senkrecht zur Ebene des Innenrisses gerichtete Zugspannung S bewirkt wird, erhält man eine einfache achsialsymmetrische Spannungsverteilung. Die maximalen Randspannungen R_{\max} am kreisförmigen „Rand“ des Innenrisses sind überall gleich groß und parallel zur äußeren Zugspannung. Die Vergrößerung des Innenrisses beim Zerreißvorgang kann daher einfach als Vergrößerung seines Durchmessers λ beschrieben werden.

Zur Anwendung der Bruchtheorie kommt es wie in Kap. 5,1 darauf an, die Energie des Spannungs„hofes“ um den Innenriß zu ermitteln. Wegen $\varrho \ll \lambda$ kann W außer von λ nur noch vom Elastizitätsmodul E abhängen und vom Quadrat der äußeren Zugspannung S . Eine einfache Dimensionsüberlegung ergibt dann

$$W = \text{konst.} \frac{\lambda^3 S^2}{E}; \quad (20)$$

für die Oberflächenenergie des kreisförmigen Innenrisses gilt

$$O = \frac{\pi}{2} \lambda^2 \sigma. \quad (20a)$$

Aus (15) folgt nun auch hier

$$S^* = \text{konst.} \sqrt{\frac{E \sigma}{\lambda}} \quad (21)$$

oder wie in (16a)

$$S^* \cdot \sqrt{\lambda} = \text{konst.} \quad (21a)$$

Für den Zusammenhang zwischen „technischer Zerreißfestigkeit“ S^* und Durchmesser λ des Innenrisses gilt somit die gleiche Gesetzmäßigkeit wie beim geraden Spaltriß. Solange die Konstante in (20) unbekannt ist, kann man nur sagen, daß hier wegen (16)

$$S^* \geq + \sqrt{\frac{4 E \sigma}{\pi \lambda}}. \quad (21')$$

sein muß, weil die Kerbwirkung des Innenrisses von jener des geraden Spaltrisses nach Kap. 4,2 bei gleichen Krümmungshalbmessern ϱ der Reißenden wahrscheinlich übertroffen wird. Vermutlich ist der unterscheidende Zahlenfaktor von der Größenordnung Eins, so daß (21') größenordnungsmäßig mit dem Gleichheitszeichen gelten dürfte.

Verlangt man, daß wie beim geraden Spaltriß für $\varrho = r_0$ (18) als Maximalwert der zu S^* gehörigen Randspannung R_{\max}^* an der Kerb-
stelle die „molekulare Zerreißfestigkeit“ (19) bzw. (6) auftritt, dann folgt aus (19) in Verbindung mit (20) und (9), daß die Kerbzahl des Innenrisses, wie jene des Spaltrisses nach (12), die Form

$$k = \text{konst.} \sqrt{\frac{\lambda}{\varrho}} \quad (22)$$

besitzt.

Wie beim geraden Spaltriß überzeugt man sich an Hand von (21a), daß (21) wirklich einen Bruchvorgang einleitet, wobei der Körper längs der Ebene des Innenrisses zerteilt wird.

[5.3] *Normalspannungsgesetz der Zerreißfestigkeit endlicher Körper.* Beim geraden Spaltriß hatte sich gezeigt (Kap. 4,1), daß die zur Rißrichtung senkrechte äußere Zugspannung S^* auch im Falle einer beliebigen gleichförmigen äußeren Beanspruchung für die Zerreißgrenze allein maßgebend ist. Wegen der inneren Verwandtschaft beider Probleme ist es naheliegend, die gleiche Gesetzmäßigkeit auch beim ebenen kreisförmigen Innenriß als zutreffend vorauszusetzen.

Befindet sich ein Spaltriß in einem Plattenstreifen, bzw. ein Innenriß in einem prismatischen oder zylindrischen Körper, dann gelten nach Kap. 4 alle bisherigen Ergebnisse unverändert, solange die Spannungs„höfe“ um diese Kerbstellen praktisch zur Gänze innerhalb der endlichen Körper gelegen sind. Der Querschnitt eines derartigen Probekörpers sei q , die Ebene des durchgehenden Spaltrisses, bzw. des abgeschlossenen Innenrisses, bilde mit der kanten- bzw. achsenparallelen Zugrichtung den Winkel χ . Eine auf den homogenen Körper wirkende Zuglast L erzeugt in ihm abseits der vorgegebenen Kerbstelle die gleichförmige Zugspannung $Z = L/q$. An der Zerreißgrenze kommt es jedoch nach dem vorhin Gesagten nur auf die zur Rißebeine normale Spannungskomponente an. Die entsprechende Komponente $L \cdot \sin \chi$ der Zuglast wirkt auf den Querschnitt $q/\sin \chi$; die „Normalkomponente“ der Spannung beträgt also

$$S = \frac{L}{q} \cdot \sin^2 \chi = Z \cdot \sin^2 \chi.$$

Daher gilt für die Zerreißspannung Z^* des Körpers das „Normalspannungsgesetz“

$$Z^* = \frac{S^*}{\sin^2 \chi}. \quad (23)$$

Bei Innenrissen oder unsichtbaren Spaltrissen kann der Winkel χ naturgemäß erst aus der Lage der Zerreißebeine bei Zerreißbeginn, bzw. aus der Form der Zerreißstücke ermittelt werden.

Während der Zerreißbeginn beim endlichen und beim unendlich ausgedehnten Körper unter den gemachten Voraussetzungen völlig gleichartig bestimmt ist, gilt dies für den Fortgang des Zerreißens nicht mehr, weil dieser beim endlichen Körper mit Notwendigkeit zur Annäherung einer sich vergrößernden „Kerbstelle“ an äußere Oberflächen führt. Der Verlauf des Zerreißvorganges im endlichen Körper wird daher rasch veränderliche inhomogene Spannungsverteilungen bestimmt.

[5.4] Zerreißbeginn bei beliebigen Kerbstellen und molekulare Zerreißeenergie (50). Bei beliebig geformten Kerbstellen können die durch den Beginn des Zerreißens eintretenden Veränderungen im einzelnen nicht vorausgesehen werden. Dagegen können folgende allgemeine Eigenschaften des Bruchbeginnes angegeben werden, die wir zunächst für den zweidimensionalen Fall aussprechen:

A. Der Rand der Kerbstelle muß als Oberfläche frei von elastischen Normalspannungen sein, so daß nur die maximale tangentielle Zugspannung R_{\max} für den Zerreißbeginn maßgebend sein kann. Damit ist zunächst der Ort des Zerreißbeginnes gekennzeichnet sowie ein anfängliches Fortschreiten des Zerreißvorganges längs der Normalenrichtung zum Rande sichergestellt.

B. Die elastische Energiedichte am Ort des Zerreißbeginnes ist — wegen des Verschwindens der zweiten Hauptspannungskomponente — allein durch R_{\max} bestimmt, so daß die Oberflächenenergie der neuen Bruchflächenelemente allein auf Kosten der örtlichen elastischen Energie (9a) geschaffen werden könnte.

C. Wird dies vorausgesetzt, dann folgt aus Kap. 2, I, daß das Zerreißen eintritt, wenn R_{\max} die Höhe der molekularen Zerreißfestigkeit (6) des Stoffes erreicht.

D. Die Breite des ersten örtlichen „Anrisses“ erreicht die zur vollständigen Trennung erforderliche Größenordnung $2r_0$ (Kap. 2,2; 5,1) nur dann, wenn die dadurch beseitigte örtliche Maximaldehnung die Größenordnung 0,1 besaß, was nach (7) nur für Randspannungen von der Größenordnung der molekularen Zerreißspannung (6) möglich ist. Dies folgt aus der Tatsache, daß die durch den Anriß bewirkten örtlichen Entlastungen nach dem DE ST. VENANTSchen Prinzip (Kap. 4,1) nur in einem Umkreis merklich fühlbar sind, der dem Zehnfachen der Abmessungen des Anrisses entspricht.

E. Die Entlastung der Umgebung der „Anriß“stelle bewirkt, daß die größte Kerbwirkung fortan auf den „Grund“ der Anrißkerbe übergeht, so daß der weitere Verlauf des Zerreißvorganges ähnlich wie beim geraden Spaltriß (Kap. 5,1) erfolgt.

Im dreidimensionalen Falle liegen die Verhältnisse grundsätzlich gleichartig. Hier gibt es zwei tangential zur Hohlraumoberfläche der Kerbstelle gerichtete Spannungskomponenten, so daß die örtliche elastische Energiedichte A nunmehr durch zwei Spannungsgrößen bestimmt ist. In Verallgemeinerung der vorstehenden Ergebnisse vermuten wir, daß die Bedingung für den Brucheintritt wiederum als Energiebedingung anzusetzen ist, wobei der kritische Höchstwert der Energiedichte durch die molekulare Zerreißspannung (6) bestimmt ist:

$$A_{\max}^* = \frac{S_{\max}^2}{2E} = \frac{\sigma}{r_0}. \quad (24)$$

Der in C betrachtete zweidimensionale Spezialfall

$$R_{\max}^* = S_{\max} \quad (24a)$$

wird von der allgemeinen Bruchbedingung (24) mitumfaßt. Durch (24) ist im Sinne von D wiederum größenordnungsmäßig gesichert, daß der erste Anriß tatsächlich zu einer vollständigen örtlichen Trennung des Stoffes führt.

Über den unmittelbaren Verlauf des ersten Anrisses läßt sich anscheinend nichts Allgemeines aussagen, wohl aber über den weiteren Bruchfortschritt. Sobald der Bruch über den ursprünglichen Spannungshof der Kerbstelle hinaus fortgewandert ist, verläuft er inmitten des homogenen Körpers durch ein gleichförmiges Zugspannungsfeld. Wie sich zeigen läßt, muß die Oberfläche der sich vorschiebenden Bruch-„front“ konstante Krümmungseigenschaften annehmen, wobei nach wie vor keine wesentlich größeren Abstände der gegenüberliegenden Bruchflächen möglich sind, als sie beim Trennvorgang gebildet werden ($\sim 2r_0$). Diese Bedingung wird nur durch linsenförmige Hohlräume von der Gestalt des ebenen kreisförmigen Innenrisses (Kap. 5,2) erfüllt. Man hat daher zu erwarten, daß jeder von einer beliebigen räumlichen Kerbstelle ausgehende Zerreißvorgang im gleichförmigen Spannungsfelde schließlich zur Form des Zerreißvorganges bei einem ebenen kreisförmigen Innenriß übergeht.

Die Feststellung, ob ein energetisch möglicher Bruchvorgang örtlich auch wirklich zur vollständigen Überwindung der Kohäsion des Festkörpers führt, stellt ein *neues, bisher nicht angewendetes Bruchkriterium* dar, das als notwendige Ergänzung der phänomenologischen Bruchtheorie des Kap. 3 zu betrachten ist (50). *Es fordert auch beim geraden Spaltriß (Kap. 5,1) und beim ebenen kreisförmigen Innenriß (Kap. 5,2), daß der wirkliche Zerreißvorgang mit (24a) durch örtliche Überwindung der molekularen Zerreißfestigkeit eingeleitet wird.*

6. Endliche athermische Körper mit zahlreichen Kerbstellen. [6,1] *Inhomogenität der Körper.* Körper mit zahlreichen Kerbstellen sind als wesentlich *inhomogene* Körper anzusehen. Der Übersichtlichkeit halber seien die gegenseitigen Abstände der Kerbstellen so groß vorausgesetzt, daß ihre Spannungs„höfe“ voneinander praktisch unabhängig bleiben. Für Kerbstellen mit einer mittleren „wirksamen“ Längenabmessung λ gibt dies als obere Grenze der *Verteilungsdichte* etwa $10^{-2} \lambda^{-2}$ in der Ebene, bzw. $10^{-3} \lambda^{-3}$ im Raume. Die bei größeren Kerbstellendichten eintretenden gegenseitigen Beeinflussungen der Spannungs„höfe“ können im Anschluß an die Ergebnisse von Kap. 4,1 einfach durch gesteigerte Kerbzahlen beschrieben werden. Aus Gründen der Einfachheit sollen die Kerbstellen in plattenförmigen Körpern als gerade Spaltrisse (Kap. 5,1), in zylindrischen oder prismatischen Körpern als ebene kreisförmige Innenrisse (Kap. 5,2) angenommen werden, was wegen des in Kap. 5,4 besprochenen Verhaltens beliebiger Kerbstellen beim Zerreißvorgang keine wesentliche Einschränkung darstellt. — Wenn die *Ebenen der Spalt- bzw. Innenrisse in allen möglichen Orientierungen gleich häufig vorkommen*, wird der Körper bei isotropem Stoffzustand trotz seiner Inhomogenität ein makroskopisch *isotropes* Verhalten aufweisen („isotrope Inhomogenität“); das Bestehen gewisser *statistischer Vorzugsrichtungen der Kerbstellenorientierungen* wird dagegen *anisotropes* Verhalten hervorbringen („anisotrope Inhomogenität“). Anstatt lauter gleichartiger Kerbstellen („einfache Inhomogenität“) können auch verschiedene Kerbstellenarten nebeneinander vorhanden sein („gemischte Inhomogenität“).

Die Inhomogenität endlicher Körper gibt bezüglich der Festigkeitseigenschaften im wesentlichen zu drei neuen Fragestellungen Veranlassung, die im folgenden gesondert besprochen werden.

[6,2] *Bruchverlauf und Beanspruchungsart.* Der Bruch beginnt an jener Kerbstelle, die bezüglich der Form und Beanspruchung des Körpers die größte Kerbzahl besitzt. Beiderlei Einflüsse sind in Kap. 4,1 für einzelne Kerbstellen bereits belegt worden. Es hat sich gezeigt, daß die oberflächennahen unter sonst gleichartigen Kerbstellen erhöhte Kerbzahlen besitzen, vor allem aber, daß die Kerbzahl von der Art der äußeren gleichförmigen Spannungsverteilung abhängig ist. Das letztere ist von GRIFFITH (18) für gerade Spaltrisse näher untersucht worden. Wir setzen voraus, daß von den beiden Hauptspannungen der äußeren gleichförmigen Beanspruchung einer unendlich ausgedehnten Platte mit elliptischem Riß (Kap. 4,1) P größer sei als Q (Abb. 2) und die größte Randspannung $R(\alpha, \beta)$ an der Bruchgrenze einen bestimmten kritischen *Zugspannungswert* R [(17) bzw. (19)] überschreiten müsse; bestimmt man aus (10) den optimalen Winkel ϑ zwischen der Richtung von Q

und der Reißrichtung (Abb. 2), so erhält man für schmale Risse (α_0 sehr klein) zwei verschiedene Möglichkeiten. Der Fall

$$3P + Q > 0; \quad P = S^*; \quad \vartheta = 0 \quad (25a)$$

ist bereits in Kap. 5,1 behandelt und gezeigt, daß S^* durch die dort abgeleitete Beziehung (16) gegeben ist. Die zweite Möglichkeit ist

$$3P + Q < 0; \quad Q - P = 8S^*; \quad \cos 2\vartheta = -\frac{1}{2} \frac{P - Q}{P + Q}. \quad (25b)$$

(25a) enthält wiederum das „Normalspannungsgesetz“; sowohl für reinen Zug ($Q = 0$) wie für reinen Schub ($Q = -P$) steht der Reißspalt mit der größten Kerbzahl senkrecht zur äußeren Zugspannungskomponente P . Im Falle von (25b) hingegen, etwa bei reiner Druckbeanspruchung ($P < 0$, $Q = 0$), ist der Reiß mit der größten Kerbzahl gegen die Richtung von Q unter dem Winkel $\vartheta = 60^\circ$ geneigt.

Ist die *Kerbstellendichte* im Körper so *gering*, daß eine Beeinflussung des Bruchverlaufes durch andere Kerbstellen *nicht* in Frage kommt, dann sollten die *Bruchflächen plattenförmiger Körper* aus *glatten Flächen* bestehen, die mit den Ebenen des Spaltrisses zusammenfallen. *Bei reinem Zug oder Schub* sollten demnach *senkrecht zur Zugspannung verlaufende Bruchflächen* ($\vartheta = 0$) auftreten und überdies *Zugfestigkeit und Schubfestigkeit miteinander übereinstimmen*. — *Bei reiner Druckbeanspruchung* sind *geneigte Bruchflächen* ($\vartheta = 60^\circ$) vorauszusehen und die *Druckfestigkeit sollte 8mal größer als die Zugfestigkeit* sein.

[6,3] *Unmittelbare Wechselwirkung zwischen Kerbstellen und Bruchvorgang*. Bei größerer Kerbstellendichte kann eine direkte Beeinflussung des Bruchvorganges durch die von seiner „Bahnebene“ geschnittenen Kerbstellen stattfinden [SMEKAL (48)] und dadurch eine *Aufräumung der Bruchflächen* herbeiführen. Vor allem aber ist es denkbar, daß der Bruchvorgang überhaupt zum Stehen gebracht wird, so daß eigentlich nur die Überschreitung einer *Elastizitätsgrenze* stattgefunden hat und zur Vollendung des Bruchvorganges eine Beanspruchungszunahme erforderlich ist (Kap. 3).

Als Beispiel sei der in Abb. 8a gezeichnete zweidimensionale Fall betrachtet, in dem zwei elliptische Kerbstellen von genau übereinstimmender Form angenommen sind, deren eine zur Vereinfachung als „Halb“riß am Rande einer Halbebene gewählt ist. Sind a und b die beiden Halbachsen der Ellipsen, so verhalten sich für kantenparallele Zugbeanspruchung (Abb. 8a) die Kerbzahlen beider Kerbstellen nach (11) wie

$$(1 + 2a/b) : (1 + 2b/a).$$

Der Zerreißvorgang beginnt somit am Grunde der Oberflächenkerbe und breitet sich senkrecht zum äußeren Rande bis zur Einmündung in die zweite Kerbstelle aus (Abb. 8b), wo er infolge der stark herabgesetzten Kerbwirkung zum Stillstand kommt. Daß dies wirklich zutrifft, haben in etwas anderem Zusammenhange (Kap. 4,1) bereits erwähnte spannungsoptische Untersuchungen von COKER gezeigt (Abb. 6). Zur Fort-

setzung des Bruchvorganges muß die äußere Zugbeanspruchung im obigen Verhältnis der Kerbzahlen vergrößert werden, wenn nicht andere Kerbstellen vorhanden sind, an denen bereits durch eine geringere Beanspruchungszunahme ein neuer Bruchansatz hervorgerufen wird.

Für das Beispiel der Abb. 8 ist mit Absicht der denkbar ungünstigste Fall herangezogen. Wenn die Hauptachsen der beiden Kerbstellenellipsen zueinander geneigt sind, wird das Kerbzahlenverhältnis geringer und schließlich mag überhaupt keine andere Hemmung des primären Anrisses eintreten als eine seitliche Ablenkung seines Fortschreitens. Die Möglichkeit von Vorgängen der besprochenen Art zeigt jedenfalls, daß *in inhomogenen spröden Körpern tatsächlich selbständige Elastizitäts- und Bruchgrenzen vorkommen können* und daß von einer empirisch bestimmten Bruchgrenze im allgemeinen nicht behauptet werden kann, sie sei von derartigen Vorgängen unabhängig.

[6,4] *Kerbstellen und Veränderlichkeit der Spannungsverteilung während des Zerreißvorganges* [SMEKAL (48, 49, 50)]. Der Einfachheit halber sei ein zylindrischer Probekörper mit gleichförmiger äußerer Zugbeanspruchung betrachtet; die Kerbstelle mit der größten Kerbzahl¹ sei ein senkrecht zur Oberfläche einschneidender „Halb“riß. Bei geringer Kerbstellendichte würde der Zerreißvorgang, vom Riß ausgehend, längs der durch diesen hindurchgehenden Querschnittsebene (Kap. 5,3; 6,2) als Kreisfläche mit zunehmendem Halbmesser (Kap. 5,2; 5,4) fortschreiten. Wegen des endlichen Querschnitts q wird der „Restquerschnitt“ q_r dabei immer mehr abnehmen. Die äußere Zuglast L^* und damit auch die äußere Zerreißspannung oder „technische Zerreißfestigkeit“ $S^* = L^*/q$ bleiben unverändert, während die mittlere Spannung über den Restquerschnitt, L^*/q_r , rasch anwächst. Bei großer Kerbstellendichte werden im Bereich dieses Spannungsanstieges Kerbstellen vorhanden sein, deren Kerbzahlen kleiner sind als die Kerbzahl der den „primären“ Bruch einleitenden Kerbstelle, so daß ihre maximalen Randspannungen unter dem kritischen Grenzwert der „molekularen Zerreißfestigkeit“ (Kap. 2; 5,4) verblieben waren. Durch den Spannungsanstieg nehmen diese Randspannungen zu. Wird hierbei die molekulare Zerreißspannung erreicht, dann entsteht von der betreffenden Kerbstelle ausgehend ein neuer, „sekundärer“ Zerreißvorgang. Demnach kann ein in Gang befindlicher Bruchvorgang im inhomogenen Körper „sekundäre“ Bruchvorgänge außerhalb seiner Bahn auslösen, diese wiederum „tertiäre“ Bruchvorgänge und so fort, bis die Zerteilung des Körpers vollendet ist.

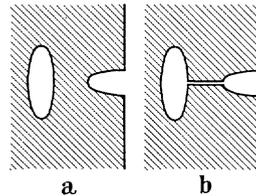


Abb. 8. Hemmung des Zerreißvorganges durch eine Kerbstelle besonders geringer Kerbwirkung.

¹ Anstatt der hier durch (9) eingeföhrten „Kerbzahl“ ist in (49) die dazu reziproke Größe unter der Bezeichnung „Kerbwirkzahl“ benutzt.

Kerbstellen mit besonders großer Kerbzahl können bereits in größerer Entfernung vom primären Bruchvorgang wirksam werden, Kerbstellen mit mäßigen Kerbzahlen dagegen nur im hohen Spannungsfelde der unmittelbaren Nachbarschaft des Primärvorganges. Bei lauter gleichartigen Kerbstellen wird die Richtung der eingeleiteten Sekundärvorgänge nur durch die „primäre“ elastische Spannungsverteilung am Kerbstellenort bestimmt, nachdem die Kerbzahl von der Beanspruchungsart abhängt (Kap. 6,2). In der Nachbarschaft des Primärvorganges ist diese Spannungsverteilung nur ihm selbst eigentümlich, in größerem Abstand dagegen auch noch durch die Lage bezüglich der Körperoberfläche beeinflusst. Wenn Kerbstellen mit besonders großer

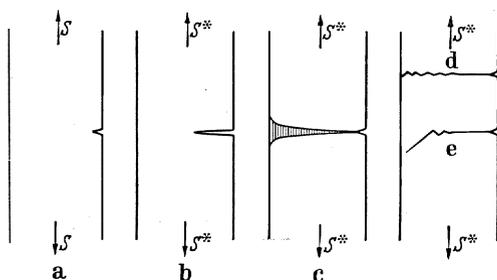


Abb. 9. Zerreißvorgang eines Plattenstreifens bei Vorhandensein zahlreicher (nicht gezeichneter) innerer Kerbstellen. (Zweidimensionales Modell eines *inhomogenen* Körpers.)

Kerbwirkung als wenig zahlreich zu betrachten sind, werden ihre Beiträge zur

Entstehung sekundärer Bruchvorgänge daher sehr stark den Charakter des Individuell-Zufälligen haben können, besonders wenn diese Kerbstellen auch ihrer Beschaffenheit nach von der Mehrzahl der Kerbstellen unterschieden sind. Im folgenden möge daher bevor-

zugt das Verhalten der dem primären Bruchverlauf benachbarten Kerbstellen untersucht werden, die ganz regelmäßig beobachtbare Brucheigenschaften hervorbringen sollten.

Im Interesse der Übersichtlichkeit betrachten wir jetzt vorübergehend nur den zweidimensionalen Fall eines gleichförmig gedehnten Plattenstreifens (Abb. 9a), in dem alle Kerbstellen als durchgehende Spaltrisse (Kap. 5,1) gelten dürfen (Kap. 5,4). Dem Bruchvorgang des homogenen Körpers entspricht hier die Entstehung eines an Tiefe zunehmenden geraden Spaltrisses (Abb. 9b). Die ihn umgebende Spannungsverteilung kann qualitativ aus der rechten Hälfte der Abb. 5 für eine seichte elliptische Kerbe entnommen werden. Die Spannungskonzentration um einen schmalen Spaltriß ist sehr viel schärfer, wie aus dem Verhalten der Randspannung $R(\alpha_0, \beta)$ (Abb. 3) des elliptischen Risses mittels (10) für sehr kleine α_0 nachzurechnen ist. Der Bereich großer Spannungskonzentration ist daher zunächst nicht viel breiter als der primäre Reißspalt selbst. Er verbreitert sich jedoch desto mehr, je rascher die mittlere Spannung L^*/q_r über den Restquerschnitt anwächst. Der Bereich des Plattenstreifens, innerhalb dessen während des primären Zerreißvorganges Zugspannungen auftreten, die einen gewissen Mindestbetrag ($> S^*$) übertreffen, wird daher durch ein, in der Fortpflanzungsrichtung des Vorganges sich dauernd verbreiterndes Gebiet dargestellt (Abb. 9c).

Je breiter es wird, desto stärker können die Richtungen der großen Zugspannungen von der Senkrechten zum primären Zerreißspalt abweichen.

Unter den Kerbstellen, die in diesem Bereiche enthalten sind, kommen für eine „sekundäre“ Bruchbildung nur jene in Betracht, die bezüglich der eben beschriebenen zeitlich durchlaufenen Zugspannungsverteilungen große Kerbzahlen besitzen. Zu Beginn des primären Zerreißvorganges sind das nur die wenigen, zum primären Spaltriß nahezu parallelen Kerbstellen mit den größten Rißlängen, später werden immer stärker abweichende Orientierungen zulässig und — wegen der allgemeinen Spannungszunahme — auch kleinere Rißlängen. Die von den erstgenannten Kerbstellen ausgehenden sekundären Rißspalte fallen in die Ebene des primären Zerreißvorganges und werden von ihm aufgenommen, so daß hier zunächst nur eine *zeitliche Beschleunigung der Bruchflächenbildung* möglich ist. Die sekundären Bruchvorgänge von Kerbstellen mit abweichenden Orientierungen werden den *Hauptvorgang überdies in abwechselnder Weise und dabei zunehmendem Maße aus seiner Ebene ablenken*. Das mag bis zur Vollendung des Zerreißvorganges stattfinden (Abb. 9d). Jedoch ist es auch denkbar, daß einer der Sekundärvorgänge die Oberhand gewinnt (Abb. 9e) und nunmehr seinerseits den weiteren Zerreißverlauf bestimmt. — Inwieweit das Ergebnis dieser Vorgänge auf den Bruchflächen des Plattenstreifens erkennbare Spuren hinterläßt, ist eine Frage der Kerbstellendichte. *Die Richtung des Bruchverlaufes sollte durch zunehmende Rauigkeit der Bruchflächen gekennzeichnet sein* (Abb. 9d), bei dominierendem Sekundärvorgang (Abb. 9e) könnten von neuem glatte, nunmehr aber geneigte Bruchflächenabschnitte auftreten.

Die Ausdehnung der vorstehenden Betrachtungen auf den *drei-dimensionalen Fall prismatischer oder zylindrischer Zugkörper* bietet nur *ein* wesentlich neues Moment. Die Kerbstellen, die hier als ebene kreisförmige Innenrisse (Kap. 5,2) gelten dürfen (Kap. 5,4), können wegen ihrer allseitig beschränkten Abmessungen durch sekundäre Bruchvorgänge nur mehr begrenzte Teile des flächenhaft-kreisförmigen Bruchflächenspaltes beeinflussen. Während in einem Sektor der Bruchausbreitung z. B. ein etwas oberhalb der Zerreißebeine verlaufender sekundärer Bruchvorgang stattfindet, mag ein ähnlicher Vorgang im benachbarten Sektor auf der entgegengesetzten Seite der Zerreißebeine vor sich gehen. Daher sollten die *Bruchflächen dreidimensionaler Körper nicht nur in der Fortpflanzungsrichtung des primären Zerreißvorganges, sondern auch senkrecht dazu Unebenheiten besitzen, die desto gröber werden, je weiter der Zerreißvorgang fortschreitet*.

Das beschriebene *räumlich-gegensätzliche Verhalten des Zerreißvorganges in benachbarten Sektoren der Bruchausbreitung* kann schließlich auch zu einer *räumlichen Verzweigung der Bruchfläche* führen. Ebensogut wie in einem Ausbreitungssektor des Primärvorganges ein nach „oben“ abweichender Sekundärbruch die Weiterführung des Zerreißvorganges

übernehmen mag, kann dies im Nachbarsektor durch einen nach „unten“ abweichenden Sekundärbruch geschehen. Wenn bei einer bestimmten Spannungsverteilung um den fortschreitenden Primärbruch an benachbarten Abschnitten seiner Front eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Bildung richtungsverschiedener Sekundärbrüche entstehen kann, muß die Verzweigung der Bruchfläche angenähert längs einer kreisförmigen Begrenzung des primären Bruchflächeneinschnittes beginnen und — wegen der Symmetrie der Spannungsverteilung — angenähert symmetrisch zur Ebene des Primärbruches erfolgen (Abb. 10a). Da jeder Sekundärbruch von einem geeignet orientierten Innenriß herrührt und bei seiner Ausbreitung dessen Ebenenrichtung beibehält, entsteht beiderseits

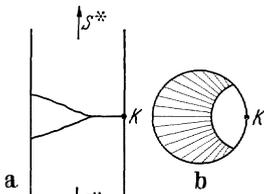


Abb. 10. Zerreißvorgang eines Zugstabes aus *inhomogenem* Material. *K* = Kerbstelle, an der der Bruch beginnt.

der primären Bruchebene eine Aufeinanderfolge ebener Flächen, die kantig aneinanderstoßen. — Der zylindrische oder prismatische Zugkörper zerreißt demnach in *drei Bruchstücke* (Abb. 10a). Die *Bruchfläche eines Stabendes* (Abb. 10b) ist zunächst durch das ebene, kreisförmig begrenzte Gebiet des primären Zerreißvorganges gekennzeichnet, dessen Rauigkeit von der „primären Kerbstelle“ im Kreismittelpunkt nach außen hin zunimmt; das restliche Gebiet des Verzweigungsbruches ist von radial verlaufenden Kanten und Furchen erfüllt.

Man überzeugt sich leicht, daß die Ableitung der vorstehend beschriebenen *Brucherscheinungen spröder Körper mit großen Kerbstellendichten* auf *beliebige gleichförmige oder ungleichförmige äußere Beanspruchungsarten* nahezu unverändert übertragen werden kann. Dabei bleibt die Möglichkeit einer *Verzweigung von Bruchflächen grundsätzlich an das statistische Zusammenwirken zahlreicher innerer Kerbstellen geknüpft* — wegen der Eindeutigkeit elastischer Spannungsverteilungen in homogenen Körpern sind dort ähnliche Vorgänge auszuschließen.

7. Bruchgrenze und Wärmebewegung. [7,1] *Allgemeine Natur der Wärmewirkungen.* Im vorangehenden ist von jeder Berücksichtigung der Wärmebewegung abgesehen und nur die Bruchtheorie „athermischer“ Körper entwickelt worden. Wird diese Einschränkung aufgehoben, dann müssen vorerst die Möglichkeiten einer Mitwirkung von Wärmeenergie an Bruchvorgängen geprüft werden. Es ist damit zu rechnen, daß hier eine *Verbindung zu den in höheren Temperaturen fühlbar werdenden Plastizitätseigenschaften der Stoffe* (Kap. 1) sichtbar wird, was eine nähere Abgrenzung des spröden gegen den plastischen Zustand der Festkörper erforderlich machen wird (Kap. 7,5).

Von der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Oberflächenenergie σ wurde bereits erwähnt, daß sie kaum nennenswert ist, von jener der elastischen Eigenschaften, daß sie keine größenordnungsmäßigen Änderungen bewirkt (Kap. 2). Es kann also wesentlich ankommen nur auf eine *Mitwirkung von Wärmeenergie an der Schaffung*

der Oberflächenenergie von Bruchflächen. Wegen der Geringfügigkeit der mittleren thermischen Energiedichten müssen hierzu *thermische Energieschwankungen* herangezogen werden. Die räumliche wie die zeitliche Häufigkeit, mit der an einem beliebigen Molekularbaustein eine Energiemenge ε auf Kosten der Wärmeenergie gesammelt auftreten kann, wächst mit der absoluten Temperatur T nach dem Exponentialgesetze $e^{-\varepsilon/T}$ steil an, wobei sowohl ε als auch T entweder in mechanischem oder in Temperaturmaß auszudrücken sind. Die mittlere Zeitdauer τ zwischen zwei derartigen Schwankungsvorgängen am gleichen Teilchen nimmt daher mit steigender Temperatur ab und ist durch eine Beziehung von der Form

$$\tau = \text{konst. } e^{-\varepsilon/T} \quad (26)$$

bestimmt. Bezüglich der *Vorgänge*, die mit (26) verknüpft sein können, sind drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

(A) Die thermischen Energiebeträge ε bewirken keine Veränderung im Molekularbau des Festkörpers.

(B) Für $\varepsilon = \varepsilon_2$ ist eine Abwanderung von Molekularbausteinen innerhalb des *Körpervolumens* möglich, entsprechend den Vorgängen der *Volumen-Selbstdiffusion*.

(C) Für $\varepsilon = \varepsilon_1$ ist eine Verschiebung von Molekularbausteinen längs *Körperoberflächen* möglich, entsprechend den Vorgängen der *Oberflächen-Selbstdiffusion*, wobei $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

Der Mechanismus von (B) ist noch unzureichend bekannt, aber jedenfalls mit der *Bildung molekularer Lücken* verknüpft; ihre Anzahl kann wegen der Größe von ε_2 wenn überhaupt, so erst in Hochtemperatur merklich werden [vgl. etwa (6)]. Während (B) praktisch keine Formänderungen des Körpers veranlaßt, *kann der Vorgang (C) Veränderungen an inneren und äußeren Oberflächen herbeiführen*, die auf Einstellung eines Minimums an Oberflächenenergie gerichtet sind. Die „Ablösungsarbeit“ ε_1 für (C) ist geringer als ε_2 für (B), *weil die Abtrennung von Oberflächenbausteinen weniger Arbeit erfordert als jene von Volumenbausteinen* (6, 43). Damit steht in Zusammenhang, daß im Sprödigkeitsgebiet der Stoffe die Volumen-Selbstdiffusion der Festkörper stets von ihrer Oberflächen-Selbstdiffusion übertroffen zu werden scheint (6). Die empirische Größenordnung der Ablösungsarbeiten ε_1 und ε_2 ist 10^4 Kelvingrade; in Energiedichten ausgedrückt, gilt

$$\varepsilon_1 \sim 10^4 - 10^5 \text{ kg/cm}^2, \quad (27)$$

wogegen die „molekulare Zerreißenenergie“ nach (1), (2) und (24) zwischen $2 \cdot 10^3$ und 10^4 kg/cm^2 gelegen ist. Allein von der energetischen Seite betrachtet, könnten daher selbst die Energieschwankungen (A) mit $\varepsilon < \varepsilon_1$ an Bruchvorgängen wesentlich beteiligt sein. Den molekularen Zerreißenenergien entsprechen im Temperaturmaß 700–3500 Kelvingrade, so daß thermische Energieschwankungen dieser Größenordnung an einzelnen Molekularbausteinen in Raumtemperatur ($T = 300^\circ \text{ K}$) nach (26) verhältnismäßig häufig auftreten.

Bei der elastischen Anspannung eines Körpers werden die „Ablösungsarbeiten“ ε_1 und ε_2 auf Kosten der aufgespeicherten elastischen Arbeit A herabgesetzt, was wegen $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ praktisch nur für Oberflächenbausteine merklich wird (6, 5, 44, 45, 37). Elastische Spannungs„spitzen“ bewirken demnach örtlich eine „spannungsthermische“ Beschleunigung der Oberflächen-Selbstdiffusion.

[7,2] *Homogener Körper.* Beim homogenen Körper und gleichförmiger äußerer Zug- oder Druckbeanspruchung parallel zu zylindrischen oder prismatischen Begrenzungsflächen kommen Oberflächenvorgänge der Art (C) nicht in Betracht. Die Mitwirkung von Energieschwankungsprozessen der Art (A) ist gelegentlich versucht worden (63), doch wird dieser Versuch nicht mehr aufrechterhalten. Die Zufuhr von thermischer Energie erfolgt ja stets nur an einzelne, regellos im Volumen verteilte Molekularbausteine; wenn sie örtlich dazu ausreicht, die vorhandene elastische Energiedichte (5) auf den für den Bruch erforderlichen Grenzwert A_{\max}^* der „molekularen Zerreißeenergie“ (24) zu ergänzen, so fehlt doch jede Möglichkeit der Entstehung beständig getrennt bleibender Bruchflächen, weil die dazu notwendige Beseitigung hinreichend großer elastischer Dehnungen (Kap. 5,4) am Mangel solcher Dehnungen scheitert. — Auch der Vorgang (B) führt zu keiner nennenswerten Herabsetzung der äußeren Zerreißeenergie gegen die „molekulare Zerreißeenergie“. Betrachtet man thermisch entstehende molekulare Einzellücken als „Kugelhohlräume“, so folgt aus (13) (Kap. 4,2) nur eine Halbierung der molekularen Zerreißeenergie. Obgleich es gewagt erscheinen muß, hier ein Ergebnis der Kontinuums-Elastizitätstheorie anzuwenden, steht es doch außer Zweifel, daß das Ergebnis größenordnungsmäßig richtig bleibt.

Es ist demnach nicht möglich, einen merklichen Einfluß der Wärmebewegung auf die Festigkeitseigenschaften homogener spröder Körper für gleichförmige äußere Beanspruchung (Kap. 2) festzustellen. Der Fall ungleichförmiger Beanspruchungen kann nach den im folgenden zu erörternden Verhältnissen bei inhomogenen Körpern beurteilt werden.

[7,3] *Wärmebewegung und Kerbwirkung* [SMEKAL (49, 50)]. Bei Vorhandensein von Kerbstellen tritt eine grundsätzliche Änderung ein, weil die Überwindung der molekularen Zerreißeenergie (Kap. 5,4) hier nur mehr am Kerbgrunde, also an einer Oberflächenstelle erforderlich ist und nicht mehr unterschiedslos im gesamten Körpervolumen. Wir betrachten eine Kerbstelle mit optimaler Kerbzahl gegenüber einer äußeren gleichförmigen Zugspannung S , die am Kerbgrunde eine maximale Randspannung R_{\max} hervorbringt; die davon herrührende Energiedichte A ergebe je Molekularbaustein den Energiebetrag α . Ist α^* die „molekulare Zerreißeenergie“ je Molekularbaustein, so handelt es sich darum, ob die Energiedifferenz

$$\alpha^* - \alpha = \varepsilon \quad (\alpha < \alpha^*)$$

auf thermischem Wege zu überbrücken ist.

Die Möglichkeit des Abwartens, bis am Kerbgrunde nach (A) (Kap. 7,1) ein Energiebetrag ε durch thermische Schwankungen geliefert wird führt offenbar deswegen nicht zum Brucheintritt, weil die elastischen Dehnungen am Kerbgrunde nach wie vor durch eine zu kleine Rand-

spannung bestimmt sind und daher (Kap. 5,4) keine beständig getrennt bleibenden Bruchflächen entstehen können¹ (50).

Es verbleibt somit nur die Möglichkeit (C) von Kap. 7,1 einer *Veränderung der Kerbstelle durch örtlich gesteigerte Oberflächendiffusion*. Die maximale Erniedrigung der „Ablösungsarbeit“ ε_1 am Kerbgrunde beträgt in erster Annäherung

$$\varepsilon_1 - \alpha$$

und man muß abwarten, bis die Wärmeschwankungen diesen Betrag an dieser Stelle aufbringen und den betreffenden Molekularbaustein zur Abwanderung veranlassen. Die geänderte Spannungsverteilung ergebe für den neuen Kerbgrund die elastische Energie α' .

Als nächster Schritt ist die Abwanderung eines Teilchens mit der geänderten „Ablösungsarbeit“

$$\varepsilon_1 - \alpha'$$

erforderlich, dann mit $\varepsilon_1 - \alpha''$, $\varepsilon_1 - \alpha'''$, usw. Es kommt nun darauf an, wie die Reihe der Energiegrößen $\alpha^{(i)}$ beschaffen ist.

(a) Wenn die abwandernden Molekularbausteine sämtlich aus dem jeweiligen Kerbgrunde herrühren, muß die Kerbtiefe λ dauernd zunehmen, so daß eine *thermische Vergrößerung der Kerbzahl k* der ursprünglichen Kerbstelle eintritt (Abb. 11 a, b) und im wesentlichen

$$\alpha < \alpha' < \alpha'' < \alpha''' < \dots \quad (')$$

ist, bis schließlich ein $\alpha^{(n)} = \alpha^*$ wird². Die Rißtiefe hat dann bis zu jenem Wert zugenommen, für den nach (16a) bzw. (21a) $S = S^*$ ist, so daß die Vollendung des Bruchvorganges rein „athermisch“ erfolgt. Nach (') könnte das Zerreißen grundsätzlich bei jeder noch so niedrigen äußeren Spannung S auf thermischem Wege ermöglicht werden. Doch wird die Wahl von S sowie jene der Temperatur T darüber entscheiden, wie lange es dauert, bis der Beginn des „athermischen“ Zerreißens eintreten kann. Nach (26) ist dafür wegen (9a) in erster Linie der Faktor

$$\rho^{(\varepsilon_1 - \alpha)/T} \sim \rho^{(\varepsilon_1 - Ck^2S^2)/T} \quad (28)$$

maßgebend, wobei nach Kap. 7,1 stets $\varepsilon_1 > T$ und $\varepsilon_1 > \alpha^*$ ist. Für kleine S und niedrige T werden die erforderlichen Zeitdauern unermesslich groß, so daß es *einen temperaturabhängigen Mindestwert $S^*(T)$ der äußeren Spannung S gibt, von dem ab der Eintritt des Zerreißens praktisch abgewartet werden kann*. Die Bedingung (') ist offenbar für mäßige Temperaturen erfüllbar, weil eine thermische Abwanderung der dem Kerbgrunde benachbarten Oberflächenbausteine dann noch beliebig unwahrscheinlich bleibt.

¹ Dies war in (49) noch nicht erkannt, da dort die Ergebnisse von Kap. 5,4 noch nicht zur Verfügung standen.

² Der Fall (a) ist auf Grund spezieller Modellbetrachtungen mit qualitativ ähnlichen Ergebnissen auch von PRANDTL (38) behandelt worden.

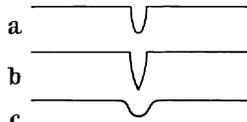


Abb. 11. Spannungsthermische Vergrößerung (b) oder Verminderung (c) der Kerbwirkung einer Oberflächenkerbstelle(a).

(b) Wenn bei höheren Temperaturen auch die dem Kerbgrunde benachbarten Oberflächenteilchen an der thermischen Abwanderung beteiligt sind, braucht (') nicht mehr in Geltung zu bleiben. Wie bereits in Kap. 7,1 zu (C) erwähnt, strebt die normale Oberflächen-Selbstdiffusion nach Einstellung eines Minimums an Oberflächenenergie, was für Kerbstellen notwendig mit einer *thermischen Verminderung der Kerbzahl* verbunden ist (Abb. 11a, c). Falls Temperaturlage und äußere Spannungsverteilung zur Beschleunigung eines derartigen Vorganges zusammenwirken, ergibt sich im wesentlichen

$$\alpha > \alpha' > \alpha'' > \alpha''' \dots, \quad (")$$

so daß ein Zerreißvorgang immer unwahrscheinlicher wird. Da S in den Exponenten von (28) quadratisch eingeht, muß es jedoch immer möglich sein, durch genügend große Werte von S zum Falle (a) zurückzukehren. — Wir haben bisher immer nur inhomogene Körper ohne Eigenspannungen betrachtet. Läßt man Eigenspannungen zu, durch die eine Veränderung der Spannungsverhältnisse am Kerbgrunde herbeigeführt wird, dann hängt es von der Richtung ihrer Einflußnahme ab, ob die Vorgänge (a) oder (b) dadurch gefördert werden.

[7,4] *Inhomogener Körper bei unveränderlichen und bei zeitlich anwachsenden Beanspruchungen. Temperaturgang der Zerreißfestigkeit.* Bei Körpern mit zahlreichen Kerbstellen gelten die vorstehenden Ergebnisse zunächst nur für die Kerbstelle mit der größten Kerbzahl bezüglich der äußeren Beanspruchungsart (Kap. 6,2), allenfalls unter Berücksichtigung der in Kap. 6,1 und Kap. 6,3 erwähnten Komplikationsflle. Sobald die athermische Form des Bruchvorganges begonnen hat, ist jedoch kein weiterer Einfluß der Wärmebewegung mehr vorauszusehen. Das athermische Zerreißen erfolgt viel zu rasch, als daß in den vom weiteren Bruchverlauf erfaßten Kerbstellen (Kap. 6,4) durch Spannungswirkungen ausgelöste thermische Veränderungen erwartet werden könnten — es sei denn, daß solche daselbst schon vor Beginn des athermischen Primrbruches stattgefunden hätten. Die Spannungssteigerung in den Kerbstellen, von denen sekundäre Bruchvorgänge ausgehen (Kap. 6,4), erfolgt so schnell, daß für diese Vorgänge nur ein athermischer Verlauf in Frage kommen sollte. Die in Kap. 6,4 abgeleitete *allgemeine Beschaffenheit der Bruchflächen kann demnach durch die Temperaturlage des Zerreißvorganges nicht geändert werden.*

Die Betrachtungen von Kap. 7,3 sind unter der Voraussetzung unveränderlicher äußerer Beanspruchungen durchgeführt. In der Technik wird eine so bestimmte Festigkeitsgrenze als „Dauerstandfestigkeit“ bezeichnet. Für den *Temperaturgang der Dauerstandfestigkeit für Zug* von Probekörpern mit identischer Kerbstellenbeschaffenheit folgt aus Kap. 7,3: *Konstanz in Tieftemperatur, Abnahme in mittleren Temperaturen, Wiederanstieg in Hochtemperatur.*

Die gewöhnliche Bestimmung von Festigkeitsgrenzen erfolgt bei steigender Beanspruchung, etwa mit konstanter Geschwindigkeit der

äußeren Spannungszunahme. Werden „kleine“ Belastungsgeschwindigkeiten benutzt, so spricht man von *statischen Festigkeitsgrenzen*, andernfalls von *dynamischen Festigkeitsgrenzen*. Der theoretische Sinn dieser Unterscheidungen kann darin erblickt werden, daß der Einfluß der Wärmebewegung auf den Bruchvorgang beim „statischen“ Festigkeitsversuch noch zur Auswirkung kommen kann, während er beim „dynamischen“ Versuch in erheblichem Maße unterbunden ist. *Bei mittleren und hohen Versuchstemperaturen ist daher ein Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf die gewöhnlichen Festigkeitsgrenzen vorauszusehen.* Aus den Ergebnissen von Kap. 7,3 folgt, daß für *inhomogene Körper bei mittleren Temperaturen eine Zunahme der Zerreißfestigkeit mit steigender Versuchsgeschwindigkeit zu erwarten ist, in hohen Temperaturen dagegen eine Abnahme der Zerreißfestigkeit.*

[7,5] *Sprödigkeit und Plastizität.* Das „ideal spröde“ Verhalten des „athermischen“ *inhomogenen* Körpers ist nur in Tieftemperatur angenähert verwirklicht. Die oberhalb dieses Gebietes dem Bruch unmittelbar vorangehenden thermischen Kerbstellenveränderungen (Kap. 7,3) sind unelastischer Natur und daher als *molekulare plastische Formänderungen* anzusprechen. Wenn sie auf eine oder nur wenige Kerbstellen beschränkt bleiben, behält der Körper mit der Beschaffenheit seiner Bruchflächen (Kap. 7,4) auch seine makroskopische Sprödigkeit, zumal für rasche Beanspruchungszunahmen. Durch geeignete Wahl langdauernder *inhomogener elastischer Verformungen* (z. B. Biegung oder Verdrehung) kann jedoch erreicht werden, daß *nur in bestimmten Teilen des Körpers Kerbstellenveränderungen vor sich gehen*, so daß durch Aufhebung dieser Beanspruchungen die Bedingungen für makroskopische Erscheinungen der „elastischen Nachwirkung“ gegeben sind. Da es, von Kerbstellenveränderungen ausgehend, grundsätzlich möglich erscheint, Änderungen im gesamten Körpervolumen herbeizuführen, sollten bei genügendem, von der Temperaturlage abhängigem Zeitaufwand, schließlich auch makroskopisch-plastische Formänderungen erhalten werden können.

Sobald das Grenzgebiet des *ideal-spröden inhomogenen Körpers* ohne jede molekular-plastischen Formänderungen verlassen ist, kann somit nicht mehr von einem derartigen spröden Körper, sondern nur mehr von *sprödem Verhalten solcher Körper bei gewissen Verformungsarten* gesprochen werden. Eine allgemeine Grenzziehung gegen die Plastizitätserscheinungen ist daher nicht möglich. Vielmehr kann man voraussehen, daß die *Besonderheiten des spröden Bruchverlaufes* für gleichförmige äußere Zugbeanspruchung noch *weit in das Plastizitätsgebiet hinein erhalten bleiben*; solange nämlich, als die Geschwindigkeit der spannungsthermischen Kerbstellenveränderungen klein bleibt gegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Zerreißvorganges.

8. Rückblick auf die Bruchtheorie inhomogener spröder Körper. Die theoretischen Betrachtungen und Ergebnisse des vorliegenden Berichtes

können zum systematischen Aufbau einer Bruchtheorie beliebiger inhomogener Körper zusammengefügt werden [SMEKAL (50)]. Sie gründet sich auf die Tatsachen der „molekularen Zerreißfestigkeit“ des homogenen Körpers (Kap. 2; 5,4; 7,2) und die quantitative Erfassung der Kerbwirkungen repräsentativer Kerbstellentypen, wie des geraden Spaltrisses (Kap. 4,1; 5,1) und des ebenen kreisförmigen Innenrisses (Kap. 4,2; 5,2). Der Nachweis, daß beliebige Kerbstellen bezüglich des weiteren Bruchverlaufes diesen einfachsten Typen gleichwertig sind (Kap. 5,4) und daß alle Kerbstellen in grundsätzlich gleicher Weise thermisch beeinflußt werden (Kap. 7,3), ermöglicht die Zurückführung beliebiger Kerbstellen auf jene einfachen Typen, falls mäßige Kerbstellendichten (Kap. 6,1) vorliegen. Die spannungsstatistische Behandlung des Bruchverlaufes solcher Körper liefert konkrete Aussagen über die Beschaffenheit der Bruchflächen (Kap. 6,4) und die Abhängigkeit der Bruchgrenzen von der Beanspruchungsart (Kap. 6,2) sowie von Temperatur und Versuchsgeschwindigkeit (Kap. 7,4). — Hiermit sind die Grenzen der bisherigen Entwicklung gekennzeichnet. Der wichtigste Fall hoher Kerbstellendichten entzieht sich bislang einer genaueren Behandlungsweise; seine formale Zurückführung auf den Fall mäßiger Kerbstellendichte, aber gesteigerter Kerbwirkung (Kap. 6,1) ist nicht unbedenklich und zumindest unbefriedigend.

Die GRIFFITHSche Bruchtheorie fordert zutreffend eine Schaffung der Oberflächenenergie der Bruchflächen auf Kosten elastischer Energie, beschränkt sich jedoch auf eine rein äußerliche Verknüpfung dieser Kontinumstheoretischen und molekulartheoretischen Grundelemente (Kap. 3). Daher führt ihre Bruchbedingung nicht zu einer Verknüpfung des Bruchbeginnes mit bestimmten *rtlichen* Grenzwerten der Energiedichte oder des elastischen Spannungszustandes. Diese Folgerung mußte vom molekulartheoretischen Standpunkt aus bedenklich erscheinen. In der Tat zeigt sich, daß bei der GRIFFITHSchen Lösung die Entstehung eines Bruchflchenspaltes von der molekulartheoretisch geforderten Weite im allgemeinen nicht möglich ist (Kap. 5,4). Die Befriedigung dieser molekulartheoretischen Randbedingung ergibt, daß der Bruch*beginn* erst eintritt, wenn die maximale Energiedichte an der Kerbstellenoberflche den Grenzbetrag der „molekularen Zerreienergie“ erreicht (Kap. 5,4). Diese elastische Energiedichte betrifft — im Gegensatz zu bekannten Plastizittsbedingungen (4) — die gesamte *rtliche* Formänderungsarbeit und nicht etwa nur den Anteil der Gestaltänderung daran, so daß äußere hydrostatische Zusatzbeanspruchungen belangreich sind. — Für die Bruch*fortpflanzung* reduziert sich diese Bedingung stets auf die Überwindung der „molekularen Zerreißfestigkeit“ als einer *kritischen Zugspannung*, so daß der Bruchverlauf immer senkrecht zur jeweiligen größten Zugspannung erfolgen muß.

Wegen der großen Allgemeinheit der benutzten Voraussetzungen — Elastizitätsgesetz, Oberflächenenergie, molekulare Wirkungsreichweite —

muß man erwarten, daß die Ergebnisse der Theorie von der Erfahrung im weitesten Ausmaße bestätigt werden. Die folgenden Berichtsteile sollen das Wichtigste hiervon zusammenstellen. Nicht voraussehen läßt sich, ob die *Inhomogenität der wirklichen spröden Körper* (Kap. 1) in Verbindung mit ihren Festigkeitseigenschaften von Fall zu Fall durch geringe, merkliche oder hohe Kerbstellendichte zu kennzeichnen ist. Das kann nun an Hand der Erfahrungstatsachen beurteilt werden und stellt ein wesentliches Ziel der vorliegenden Untersuchung dar. Denn die Molekulartheorie der Festkörper ist noch nicht so weit fortgeschritten, daß sie über den Mechanismus der Entstehung der Kerbstellen erschöpfende und allgemein verbindliche Voraussagen zu machen imstande wäre. So muß man hoffen, daß die nachfolgenden Ergebnisse ihr zur Beantwortung dieser Fragen behilflich werden (Kap. 16; 18,2; 20).

II. Festigkeitseigenschaften der Gläser.

9. Realität der „molekularen“ Zerreißfestigkeit. **Ultrafeste Glasfäden.** Als isotrope amorphe Stoffe haben die Gläser den Vorzug, nicht nur eine unmittelbare Anwendung der vorstehend entwickelten Theorie zu ermöglichen, sondern auch eine experimentelle Verwirklichung ihrer einfachsten *Grenzfälle* zuzulassen: des *kerbstellenfreien Körpers* und des *Körpers mit einer einzigen Kerbstelle*. Diese beiden Fälle experimentell verwirklicht zu haben, ist wiederum das Verdienst von A. A. GRIFFITH (17, 18). Während ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellte Gläser im spröden Zustande „technische Zerreißfestigkeiten“ Z^* von der Größenordnung

$$Z^* \sim 3 - 20 \text{ kg/mm}^2 \quad (29)$$

besitzen (75, 81, 89, 95, 114), sollte es nach (19) (GRIFFITH) oder (6) möglich sein, an *homogenem* Glase „molekulare“ Zerreißfestigkeiten von der Größenordnung

$$S_{\max} \sim 100 - 1000 \text{ kg/mm}^2 \quad (30)$$

anzutreffen. Die Möglichkeit hoher Zerreißspannungen wurde ferner durch die Beobachtung nahegelegt, daß die technische Zerreißfestigkeit dünner Glasfäden mit abnehmendem Durchmesser ansteigt (Kap. 14); die Zerreißfestigkeit der dünnsten Fäden (Durchmesser 0,0033 mm) des von GRIFFITH untersuchten Glases betrug 350 kg/mm^2 gegenüber dem Normalwert dicker Stäbe von $18,3 \text{ kg/mm}^2$.

Durch geeignete Wahl der thermischen Vorbehandlung und der Ziehbedingungen gelang es daraufhin, an Fäden bis zu 0,5 mm Durchmesser kurz nach der Herstellung Zerreißfestigkeiten bis zu 630 kg/mm^2 zu erzielen, gegenüber einem theoretischen Betrage von etwa 1000 kg/mm^2 . Die Festigkeiten nahmen mit der Zeit ab, um nach einigen Stunden einem stationären, vom Fadendurchmesser abhängigen Endwert (Kap. 14) zuzustreben. Ähnliche Versuche an geschmolzenem Quarz ergaben den raschen zeitlichen Abfall der Zerreißfestigkeit bemerkenswerterweise nur

bei Vorhandensein von Verunreinigungen. Aus reinstem Quarzglas gelang es Stäbchen herzustellen, deren Zerreißfestigkeit bis zu 370 kg/mm^2 betrug und unbegrenzt haltbar schien; gelegentlich wurden selbst doppelt so große Werte festgestellt.

Diese Ergebnisse können praktisch als *makroskopische Verwirklichung der „molekularen Zerreißfestigkeit“* betrachtet werden. Der „ultrafesteste“ spröde Glaszustand ist jedoch nur metastabil. Auch die anscheinend unbegrenzt haltbaren Quarzglasstbchen verlieren ihre hohe Festigkeit sogleich, wenn sie mit anderen festen Körpern zu reibender Berührung gebracht werden. GRIFFITH hat darauf die Vermutung gegründet, daß die niedrige „technische“ Festigkeit von Glasstäben auf *Oberflächenrisse* zurückzuführen sei (Kap. 11). Die ultrafesten Glasstäbe sind praktisch vollkommen elastisch. Beim Bruch zersplittern sie in zahlreiche winzige Splitter, so daß nahezu die gesamte elastische Verformungsarbeit in Oberflächenenergie von Bruchflächen übergeführt wird.

10. Makroskopische Prüfung der GRIFFITHSchen Bruchtheorie des isolierten Spaltrisses. Das *zweidimensionale* Problem der Festigkeitsverminderung einer unendlich ausgedehnten Platte mit einem senkrechten elliptischen Spaltriß von sehr geringer Breite (Kap. 5,1) gestattet nach (16) die quantitative *Vorausberechnung einer „technischen“ Zerreißfestigkeit*. Zur experimentellen Überprüfung hat GRIFFITH dünne, geritzte, kugelförmige oder zylindrische Glasgefäße benutzt und durch inneren Flüssigkeitsdruck bis zum Bruch beansprucht, wobei die Belastungsgeschwindigkeit ohne Einfluß blieb. Die Längen der künstlichen Spaltrisse betragen zwischen 0,38 und 2,26 cm; durch das Anritzen wurden in der Umgebung der Risse innere Spannungen des Glases erzeugt, die spannungsoptisch erkennbar waren und durch geeignete Wärmebehandlung beseitigt werden mußten. Die wechselnden Ergebnisse der Vorversuche und ihre allmähliche Vervollkommnung mögen hier übergangen werden. Wenn dafür gesorgt wurde, daß die Entspannung in der tiefstmglichsten Temperaturlage vor sich ging, ergab sich für den Zahlenwert der Konstante in (16a) ein Mittelwert von $20,3 \pm 0,5 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ gegenüber dem theoretischen Werte von $21,0 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ (5, 17, 18). Der Berechnung des letzteren sind am zähflüssigen Glase bestimmte und auf Raumtemperatur extrapolierte Werte für die spezifische Oberflächenenergie ($\sigma = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/cm}$) zugrunde gelegt. Die erzielte Übereinstimmung ist jedenfalls sehr befriedigend.

Welche Bedeutung ist diesem Erfolg der Theorie beizumessen? Die Kritik der GRIFFITHSchen Fassung der Theorie (Kap. 5,1; 5,4; 8) hatte ergeben, daß eine wirkliche Entstehung von Bruchflächen nur möglich sein sollte, wenn *die an den Rißenden vorhandene örtliche elastische Energiedichte zur Schaffung der erforderlichen Oberflächenenergie ausreicht*, nicht aber, wenn daselbst nur kleinere Energiedichten zur Verfügung stehen und die Oberflächenenergie überwiegend aus dem ausgedehnten Spannungs„hof“ um den Spaltriß bezogen werden müßte — wie etwa

nach (17) bei Reißenden mit beliebigen übermolekularen Krümmungsradien. — Eine Aussage über *diesen* entscheidenden Punkt kann den bisher genannten Versuchsergebnissen nicht entnommen werden. Wohl aber finden sich unter den Vorversuchen dafür aufschlußreiche Feststellungen. Wenn die Beseitigung der inneren Ritzspannungen durch lang dauernde Wärmebehandlung bei Temperaturen *oberhalb* der Entspannungstemperatur vorgenommen wurde, ergab sich für die Konstante in (16a) der beträchtlich höhere Wert $38,0 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3/4}$. Er besagt offenbar, daß trotz gleichgebliebener makroskopischer Reißlänge λ eine nahezu doppelt so große „technische“ Zerreißspannung aufzuwenden war, als sie durch (16) nach der GRIFFITHSchen Fassung der Theorie erforderlich und bei schonender Wärmebehandlung auch tatsächlich gefunden ist. *Die technische Zerreißfestigkeit ist also, wie wir mit (16') fordern mußten, aber in Widerspruch zu (16), nicht von der Reißlänge λ allein abhängig, sondern auch von der Beschaffenheit der Reißenden.*

In der Tat kann der *festigkeitssteigernde Einfluß stärkerer Wärmewirkung* nur eine Veränderung der Reißenden verursacht haben. Vom Anritzen her waren sicherlich Reißenden mit molekularen Krümmungshalbmessern (18) vorhanden gewesen, woran eine kurze Wärmebehandlung bei der Entspannungstemperatur nichts oder nur wenig geändert haben kann. In höheren Temperaturen jedoch *konnte die Oberflächen-Selbstdiffusion eine Verminderung der Gesamtoberfläche des Spaltrisses herbeiführen* (Kap. 7,1), womit eine Vergrößerung sowie Verkürzung der Reißenden verbunden ist. Während die Verkürzung in Anbetracht der makroskopischen Reißlänge belanglos bleibt, bedeutet die Zunahme der Krümmungshalbmesser wegen (12) und (17) eine *Verminderung der Kerbzahl des Risses*, so daß die für den Bruchbeginn erforderliche äußere Anspannung — die „technische Zerreißfestigkeit“ — vergrößert wird. Berechnet man umgekehrt aus der beobachteten Festigkeitszunahme den vergrößerten Krümmungshalbmesser, so folgt aus (16') (Kap. 5,1) dafür das Vierfache der molekularen Wirkungsreichweite, was ein durchaus einleuchtendes Ergebnis darstellt.

Die von der Elastizitätstheorie gelieferte Unabhängigkeit der Kerbwirkung des schmalen Spaltrisses von der parallel zu seiner Richtung gelegenen Spannungskomponente der äußeren gleichförmigen Beanspruchung (Kap. 4,1), ist durch Versuche an zylindrischen Glasröhren bestätigt worden, in denen die Risse parallel zu den Zylindererzeugenden angebracht waren (17). Die benutzten äußeren Längszug- oder Druckspannungen reichten bis zur Größenordnung der zu ihnen senkrechten Bruchspannung. Diese Versuche bedeuten somit eine *Bestätigung des in Kap. 5,3 formulierten „Normalspannungsgesetzes“ der „technischen“ Zerreißfestigkeit.*

Wie vorhin erwähnt und aus (16) bzw. (16') ersichtlich, ist die *technische Zerreißfestigkeit wesentlich von der Größe der spezifischen Oberflächenenergie σ abhängig*. Gasadsorption oder Berührung des Reißgrundes mit benetzenden Flüssigkeiten sollten daher mit σ zugleich auch die technische Zerreißspannung S^* herabsetzen. Solche Versuche sind von BERDENNIKOW direkt zur Bestimmung der Grenzflächenenergie Glas-Flüssigkeit angestellt worden

mit Wasser, Äthyl- und Isoamylalkohol, Benzol, Nitrobenzol, Vaselineöl (65). Es zeigte sich, daß diese Grenzflächenenergien gegen die Oberflächenenergie Glas-Vakuum im allgemeinen desto mehr verkleinert werden, je größer die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ist. Wegen der Abhängigkeit (16') der Zerreißeigenschaft vom Krümmungshalbmesser der Reißenden darf man die aus (16) berechneten Zahlen σ im allgemeinen aber noch nicht als Absolutwerte von spezifischen Oberflächenenergien auffassen. Vielmehr wird das Verfahren grundsätzlich nur zur relativen Bestimmung solcher Grenzflächenenergien tauglich sein oder die Hinzunahme einer auf anderem Wege ausgeführten Absolutbestimmung erforderlich machen.

11. Allgemeine Eigenschaften des Bruchvorganges der Gläser. Wir wenden uns jetzt den *normalen Festigkeitseigenschaften* beliebiger Glas-

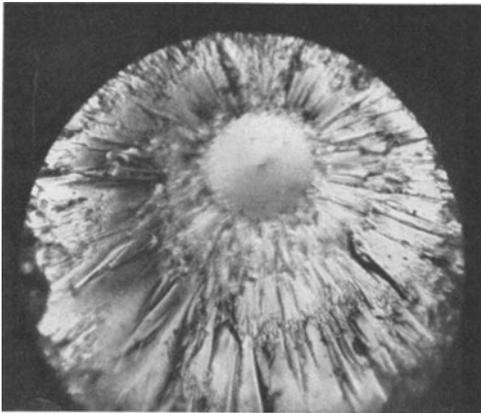


Abb. 12. Zerreißeigenschaft eines feuerpolierten Rundstäbchens aus einem Thüringer Geräteglas bei 445°C und $0,7\text{ g/mm}^2\cdot\text{sec}$ Belastungsgeschwindigkeit, mit einer Zerreißeigenschaft von $18,6\text{ kg/mm}^2$ (Original 50fache Vergrößerung). In der Mitte des ebenen, senkrecht zur Stäbchenachse und Zugrichtung gelegenen „Spiegels“ die Fehlstelle, von der die Spiegelbildung ausgegangen ist; die Furchungsfläche bildet einen erhabenen Kegelstumpf. (M. EICHLER.)

körper zu und betrachten zunächst die allgemeinen Eigenschaften des Bruchvorganges und dessen Abbildung in der Beschaffenheit der Bruchflächen.

[11,1] *Reißflächen zylindrischer Glaskörper.* Der Einfachheit halber beginnen wir mit dem übersichtlichen Zugversuch an zylindrischen Glaskörpern mit natürlichen „feuerpolierten“ Oberflächen. Zwei typische Bilder des Zugbruches zeigen Abb. 12 (71) und Abb. 13 (93). Die Bruchflächen sind durch eine charakteristische Zweiteilung gekennzeichnet: ein glänzendglattes, als „Spiegel“ bezeichnetes Ebenen-

stück, sowie eine geneigte rauhe „Furchungsfläche“. Der „Spiegel“ ist voll- oder halbkreisförmig begrenzt; im Mittelpunkt des Kreises erkennt man deutlich eine Unebenheit. Die „Spiegel“fläche verläuft stets senkrecht zur Zugrichtung und erlaubt ein fugenloses Aneinanderlegen der zusammengehörigen Reißstücke des Versuchsstabes, während die Furchungsflächen der Reißstücke im allgemeinen auseinanderstreben (Abb. 14) (93) und eine *Verzweigung des Zerreißeiganges* darstellen; das zwischen ihnen fehlende Keilstück (Abb. 15) (93) wird beim Zerreißeigang abgeschleudert (64, 93, 110, 114). Wenn die Spiegelfläche s verschieden große Teile des Stabquerschnittes q einnimmt, ist die mittlere Neigung der Furchungsfläche desto größer, je kleiner die „relative Spiegelgröße“ s/q (Abb. 16—18) (110). Bis zu einer bestimmten Mindestgröße von s/q herab setzt sich die „Furchungsfläche“ aus einer einfachen Nebeneinanderfolge von glatten „Sekundär“flächen zusammen, die scharf-

kantig aneinanderstoßen und deren Kanten radial zur Spiegelkreisfläche gerichtet sind (Abb. 17). Bei kleineren Spiegeln treten mehrere Generationen von „Sekundär“flächen hintereinander auf (Abb. 12, 13, 18), die gegen die Querschnittsebene des Stabes im allgemeinen verschiedene Neigungen besitzen, wobei die äußerste Generation meist wieder senkrecht zur Staboberfläche verläuft (Abb. 14). Alle diese Einzelheiten der Furchungsflächen treten naturgemäß auch auf den abgeschleuderten Keilstücken auf (Abb. 15).

Das optisch glatte Gebiet der eigentlichen „Spiegel“fläche besitzt keine scharfe Grenze gegen die Furchungsfläche. Den Übergang bildet eine *kreisringartige Zone von ungeordneter, nach außen hin zunehmender Rauigkeit*, die besonders deutlich aus Abb. 19 zu entnehmen ist. Man gewinnt den Eindruck, daß diese Rauigkeit aus optischen Gründen erst allmählich sichtbar wird und bereits innerhalb der eigentlichen „Spiegel“fläche vorhanden sein könnte. Die Größenordnung der Lichtwellenlängen ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ cm)

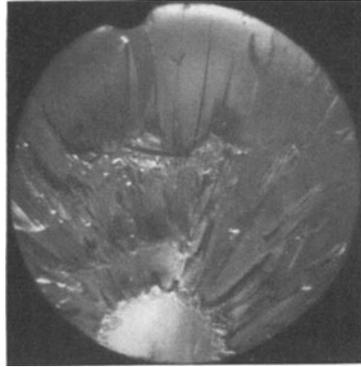


Abb. 13. Zerreißfläche eines feuerpolierten Rundstabes aus einem Thüringer Geräteglas bei 140°C (Original 40fache Vergrößerung). (K. MENGELKOCH.)

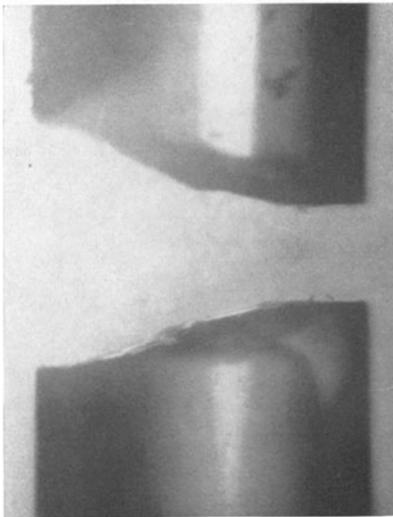


Abb. 14. Seitenansicht der Reißstücke eines Glasstabes mit gegenübergestellten „Spiegel“flächen.



Abb. 15. Glaskeil, der bei einem Zerreißversuch in Zimmertemperatur abgeschleudert wurde (40fache Vergrößerung). (G. THIERBACH.)

stellt nur eine obere Grenze für die Abmessungen der feinsten Unebenheiten dar (49). Versuche über die Oberflächenkristallisation von Gläsern an solchen Spiegelflächen ergaben jedenfalls, daß sich die „Spiegel“

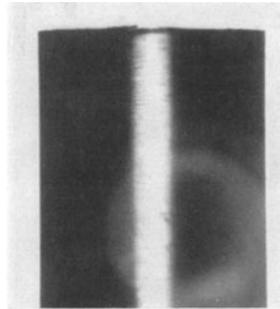
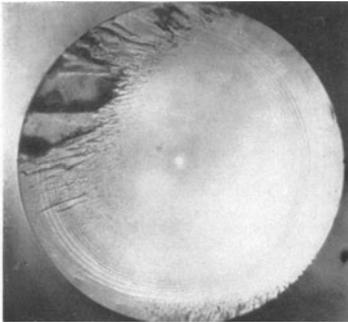


Abb. 16. Reißquerschnitt mit großem Doppelspiegel (28- bzw. 19fache Vergrößerung. (G. THIERBACH.)

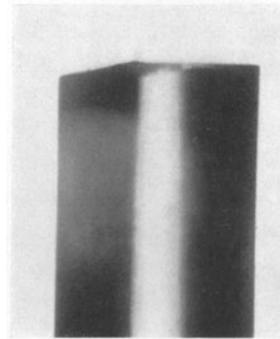
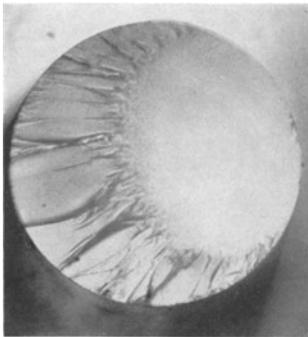


Abb. 17. Reißfläche mit großem Spiegel und gleichmäßig schwach geneigter Furchungsfläche (26- bzw. 18fache Vergrößerung. (G. THIERBACH.)

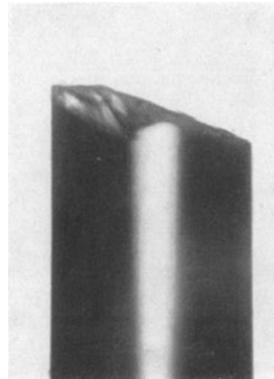
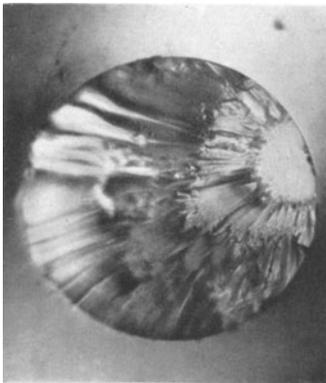


Abb. 18. Reißfläche mit kleinem Spiegel und gleichmäßig steil abfallender Furchungsfläche (28- bzw. 19fache Vergrößerung. (G. THIERBACH.)

rauer verhalten als glatt geschmolzene („feuerpolierte“) Glasoberflächen (113). — Die genauere Betrachtung der Furchungsflächen lehrt, daß bei Vorhandensein mehrerer Generationen von „Sekundär“flächen die

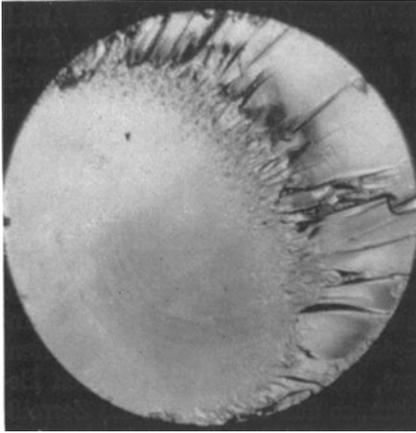


Abb. 19. Zerreißfläche eines in Raumtemperatur-mit geringer Belastungsgeschwindigkeit zerrissenen Glasstbchens (40fache Vergrößerung). (G. APELT.)



Abb. 20. Muschelige Zerreißfläche eines in Raumtemperatur zerrissenen Glasstbchens (40fache Vergrößerung). (G. APELT.)

inneren Generationen nach außen hin gleichfalls an Glätte verlieren und eine deutliche Rauheitszunahme aufweisen (Abb. 12, 18). „Primäre“ *Spiegelfläche und „sekundäre“ Furchungsflächen sind demnach grundsätzlich von gleicher Beschaffenheit und nur verschieden in bezug auf ihre äußere Umgrenzung und ihre Orientierung gegen die Zugrichtung.*

Das beschriebene *allgemeine Aussehen der Bruchflächen ist unabhängig von allen äußeren Versuchsbedingungen* (z. B. Temperatur, Versuchsgeschwindigkeit) und wird bei einwandfreier Ausführung des Zugversuches in 98 bis 99% aller Fälle angetroffen. Von diesem Normalfall abweichende Ergebnisse beruhen (47) auf hinzukommenden Biegungsbeanspruchungen durch mangelhafte Versuchseinrichtungen (76) oder auf größeren Glas„fehlern“. Ein Beispiel der letzteren Art zeigt Abb. 20 (64), wo an Stelle eines ebenen „Spiegels“ muschelige Bruchflchenteile zu sehen sind. Der früher für Gläser als typisch angesehene „muschelige Bruch“ ist jedenfalls eine Strerscheinung, die

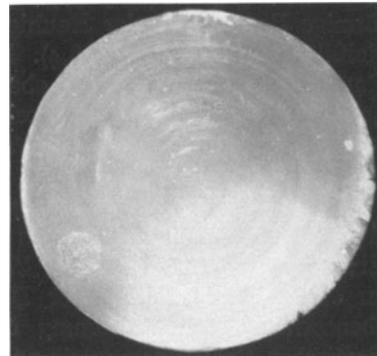


Abb. 21. Zerreißfläche eines angeritzten Glasstbes bei 300° C (40fache Vergrößerung). Anritz oben, rechts und links schmale Furchungsflächen. (K. MENGLKOCH.)

auf geringe flächenhafte Verschiedenheiten der chemischen Zusammensetzung des Glases zurückzuführen sein dürfte und vorwiegend bei ungleichmäßiger Abkühlung des erstarrenden Glases zustande kommt. — Ein wichtiger, aber seltener Grenzfall des allgemeinen Bruchaussehens betrifft das Auftreten *sehr großer Spiegelflächen* (Abb. 21) (93); der Anteil der *stets vorhandenen Furchungsflächen* kann hierbei auf 0,5% des Stabquerschnittes abnehmen. Man kann derart große „Spiegel“ willkürlich hervorrufen, indem man den Glasstab oberflächlich anritzt, so daß der Bruch an einer *Stelle großer Kerbwirkung* beginnen kann.

[11,2] *Vergleich mit der Theorie.* Beim Vergleich mit den theoretischen Erwartungen über die Beschaffenheit der Reißflächen zeigt sich, daß die beobachteten Erscheinungen mit dem *Verhalten inhomogener Körper von beträchtlicher Kerbstellendichte* übereinstimmen (Abb. 10, Kap. 6,4), während die für geringe Kerbstellendichte bzw. homogene Körper zu erwartende Ebenheit der Bruchflächen nicht verwirklicht ist. Die Inhomogenität im Mittelpunkte der „Spiegel“kreisfläche entspricht offenbar jener Kerbstelle des Probekörpers, die bezüglich der äußeren Beanspruchung die größte Kerbzahl besitzt, so daß der Beginn des Zerreißvorganges längs des „Spiegels“ stets senkrecht zur äußeren Zugbeanspruchung gerichtet ist (Kap. 6,2; 5,4). Diese Kerbstelle kann sowohl im Inneren (Abb. 12) wie an der Oberfläche (Abb. 13—19) gelegen sein. Die *kreisförmige* Begrenzung der Spiegel, insbesondere im Falle einer primären Innenkerbstelle (Abb. 12) bestätigt die Folgerung, daß jede Kerbstellenform schließlich zu einer *kreisförmig-ebenen Bruchausbreitung* Veranlassung gibt (Kap. 5,4). Das gleiche gilt für die äußere kreisförmige Begrenzung der Rauheitszone, an der die Verzweigung der Reißfläche einsetzt (Kap. 6,4). Die von innen nach außen zunehmende Rauigkeit dieser Zone und ebenso die strahlenförmige Anordnung der „sekundären“ Bruchflächen zeigt im Sinne der theoretischen Überlegung, daß der *zeitliche Fortschritt des Zerreißvorganges* tatsächlich *radial nach außen gerichtet* ist. Auch der „sekundäre“ Charakter der Furchungsflächen und ihre angenähert symmetrische Anordnung bezüglich des Zerreißquerschnittes (Abb. 14) entsprechen den theoretischen Erwartungen (Kap. 6,4). Die *Verzweigung der Reißfläche* ist tatsächlich an eine *Vielzahl* sekundärer Bruchvorgänge geknüpft, so daß damit ebensowenig eine Verletzung der Eindeutigkeitseigenschaft normaler elastischer Spannungsverteilungen verbunden ist, wie eine solche der allgemeinen Bedingung einer *Bruchfortpflanzung senkrecht zur örtlich größten Hauptspannung* (Kap. 8). Endlich belegt die Unabhängigkeit aller dieser Züge des Bruchvorganges von sämtlichen äußeren Versuchsbedingungen, daß der *Einfluß von Temperatur und Versuchsgeschwindigkeit* erwartungsgemäß (Kap. 7,4) *nur den Zerreißbeginn betrifft*, also den Anfang der Entstehung des „Spiegels“ aus der „primären“ Kerbstelle (Kap. 7,3). Die *Geschwindigkeit des Zerreißvorganges* kann daher *anfänglich sehr gering* sein; sie vergrößert sich jedoch dauernd durch den

Spannungsanstieg über den sich verkleinernden Restquerschnitt, so daß die *Entstehung der Furchungsflächen* jedenfalls durch *große Zerreißgeschwindigkeit* gekennzeichnet ist.

Die vorstehenden Erfolge der Theorie berechtigen zu Schlüssen auf die wirksamen Spannungsverhältnisse. Aus dem Mechanismus für die Entstehung der zunehmenden Rauigkeit der primären Bruchflächen (Abb. 9, Kap. 6,4) folgt, daß bei der Bildung „großer“ Spiegelflächen anfänglich kleinere äußere Zugspannungen gewirkt haben müssen als im Falle „kleiner“ Spiegel. Dies besagt, daß die Kerbzahl der „primären“ Kerbstelle desto größer gewesen sein muß, je größer der entstandene „Spiegel“ ist. Man sollte also die *relative Spiegelgröße* s/q direkt als Maß für die unbekannt *wirksame Kerbzahl* der „primären“ Kerbstelle benutzen dürfen — was wir an Hand der zugehörigen „technischen“ Zerreißfestigkeiten vollauf bestätigen werden (Kap. 12,4).

Bei *sehr großen Spiegeln* muß die primäre Kerbstelle also eine *besonders große Kerbwirkung* besitzen, was mit der willkürlichen Erzeugung solcher Spiegel durch Anritzen (Abb. 21) trefflich zusammenstimmt. Die Kerbzahl ist dann so groß gewählt, daß sie jene der glaseigenen Kerbstellen um ein Vielfaches übertrifft, so daß der Fall eines quasi-homogenen Körpers mit einer einzelnen Kerbstelle vorliegt (Kap. 5; 6,2); die dann theoretisch zu erwartenden glatten, ebenen Bruchflächen (Kap. 6,2) sind hier durch die sehr „großen“ Spiegelflächen weitgehend verwirklicht. Man sieht, daß sich hier auch die makroskopische Prüfung der GRIFFITHSchen Theorie des Einzelrisses an Gläsern einordnen läßt und daß jene Versuche (Kap. 10) über die Homogenität oder Inhomogenität des Glases nichts auszusagen vermögen (47, 95). — Verzichtet man auf die Anbringung eines makroskopischen Einzelrisses, dann treten unter den GRIFFITHSchen Versuchsbedingungen, d. h. beim Bruch von Glashohlgefäßen unter innerem Flüssigkeitsdruck, Spiegelbildung, Rauigkeitszone, Furchungsflächen und Bruchflächenverzweigung in ähnlicher Weise auf (68), wie das oben für den gewöhnlichen Zugstab beschrieben ist, so daß das Festigkeitsverhalten jetzt wieder durch die glaseigenen Kerbstellen bestimmt wird.

[11,3] *Bruchflächen bei beliebigen Beanspruchungen.* Bei anderen, namentlich ungleichförmigen Beanspruchungsarten und beliebigen Körperformen fallen die Vereinfachungen und Symmetrien fort, die bei gleichförmiger Zugbeanspruchung von zylindrischen Probekörpern (Kap. 11,1) vorhanden sind und die Erkenntnis des Bruchmechanismus (Kap. 6,4) wesentlich erleichtert haben. Man kann jetzt im allgemeinen *nicht* mehr damit rechnen, daß der Bruch von einer *einzig*en „primären“ Kerbstelle ausgeht, daß er eine *kreisförmig-ebene* Ausbreitung besitzt und, wenn überhaupt, zu einer *symmetrischen* Verzweigung der Bruchfläche Veranlassung gibt. An der qualitativen Beschaffenheit der Bruchflächen sollte dies alles jedoch keine Veränderung bewirken. Abb. 22 und 23 belegen dies für den Biegebuch eines Glasprismas (78).

Ausgedehnte Untersuchungen über den Bruchvorgang spröder Körper für alle möglichen, nur nicht reine Zugbeanspruchungen verdankt man

DE FRÉMINVILLE (73) und PRESTON (98). Die vorhin beim Zugbruch beschriebenen Einzelheiten finden sich hier in voller Allgemeinheit wieder, teils in der gleichen, teils auch in umgekehrter Reihenfolge. Da die Bruchausbreitung durch ungleichförmige Spannungsfelder gegebenenfalls verlangsamt wird und selbst zum Stehen kommen kann, ist der *zeitliche Verlauf des Bruchvorganges* vielfach direkt beobachtbar (73, 98, 66).

DE FRÉMINVILLE erkannte, daß der Bruch bei Glas (und ebenso bei Asphalt) mit der Entstehung eines senkrecht zur benachbarten Körperoberfläche gerichteten ebenen, halbkreisförmig oder halb elliptisch begrenzten Spiegels beginnt („*foyer d'éclatement*“), der von einer matten Zone (le „*dépoli*“) umgeben ist und zur Mehrfachteilung der Bruchfläche überleitet. Der Bruchverlauf wird allgemein auf Vorgänge verschiedener Ordnung

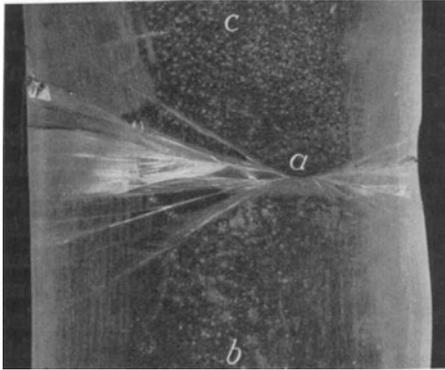


Abb. 22. Biegungsbruch eines Glasprismas (O. GRAF).
Bei *a* befindet sich die „primäre“ Kerbstelle.

zurückgeführt, die mehr oder minder lokalisiert bleiben; es wird insbesondere nachgewiesen, daß die sekundären Bruchvorgänge nicht unmittelbar vom Primärvorgang ausgehen, sondern selbständig in dessen Nachbarschaft im Glasinneren entstehen. Es kann sein, daß im Laufe des Gesamtvorganges mehrmals Spiegelbildung stattfindet, oder daß die Bildung eines Spiegels von mehreren Stellen (Kerbstellen) aus beeinflußt wird. Der Ort des Bruchbeginnes findet sich in der Nähe, aber nicht an der Stelle der größten äußeren Zugspannung; bei Stoßbeanspruchung z. B. liegt er im all-

gemeinen außerhalb des Stoßpunktes. Für die Bruchfortpflanzung sind niemals die ursprünglichen Beanspruchungen allein maßgebend, sondern die durch den Bruch selbst dauernd veränderten Spannungsverteilungen. Demgemäß wird erkannt, daß die Entstehung einer Mehrzahl von Bruchstücken nicht auf Grund der äußeren Kräfte allein verstanden werden kann, und vermutet, daß daran innere Kräfte beteiligt seien.

Bei PRESTON ist die Bedeutung der Spannungskonzentration durch eine Kerbstelle im Anschluß an GRIFFITH (17) bereits benutzt und vorausgesetzt, daß eine solche Keimstelle („*seed*“) für einen Bruch erforderlich ist. PRESTON unterscheidet langsam fortschreitende, durch Abkühlungsspannungen erzeugte „*Kontraktions*“brüche und „*explosive cracks*“. Bei den ersteren treten zur Gänze spiegelnde Bruchflächen auf. Die rasch verlaufenden Bruchvorgänge beginnen meist an oberflächlich gelegenen Kerbstellen mit senkrecht zur Oberfläche gerichteter ebener und halbkreisförmig begrenzter Spiegelfläche („*polished fracture*“). Die den Spiegel als „*explosive centre*“ umgebende Zone zunehmender Rauigkeit („*hackly fracture*“) führt zu einer gröberen Bruchstruktur („*coarse structure*“), von der bei großen Bruchgeschwindigkeiten die Verzweigung der Bruchfläche ausgeht. Für den Spiegel wird die Möglichkeit ultramikroskopischer Rauigkeit vorbehalten. — Zwei von PRESTON beschriebene Beispiele dafür, daß der Bruchfortschritt nach vorübergehender großer Geschwindigkeitssteigerung wieder zu langsamer Ausbreitung zurückkehrt, bringt Abb. 24. Es handelt sich beide Male um Glasplatten mit senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Bruchflächen. Bei stoßartiger Beanspruchung bildet sich ein Randspiegel mit

umgebender matter Zone und Furchungsfeld; nach einer Kulmination dieser Grobstruktur nimmt die Rauigkeit wieder ab, so daß der restliche Bruch von neuem „spiegelnd“ wird (Abb. 24 a). Das zweite Beispiel betrifft eine

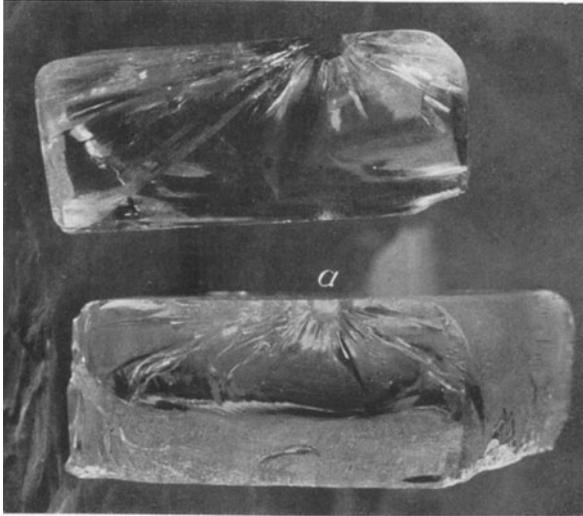


Abb. 23. Biegungsbruch eines Glasprismas (O. GRAF). Oben: abgeschleudertes Keilstück; unten: Seitenansicht der Bruchfläche mit „Spiegel“ bei a.

bei der Abkühlung großer heißer Glasplatten spontan entstehende Bruchform. Der „Spiegel“ entartet hier zu einem schmalen Streifen um die Mittellinie des Plattenquerschnittes; die ihn umgebende rauhe Zone klingt nach außen wieder ab, so daß das obere und das untere Drittel der Bruchfläche neuerlich „spiegelnd“ wird (Abb. 24 b). — PRESTON hat hervorgerufen, daß Bruchfortpflanzung ohne weitere Lastzunahme möglich ist. Er betont als entscheidend, daß der *Bruchfortschritt stets senkrecht zur jeweiligen größten Zugspannung erfolgt* und belegt in diesem Zusammenhang, daß die Bruchflächen entweder senkrecht zur Körperoberfläche gerichtet sind oder sich ihr asymptotisch annähern. Sein Versuch, beim Problem der Bruchflächenverzweigung über die beschreibenden Feststellungen von DE FRÉMINVILLE durch Betrachtungen über die Spannungsverteilung an Reißenden theoretisch hinauszukommen (99), ist allerdings unhaltbar, was die Tragweite seiner empirischen Ergebnisse natürlich ungeschmälert läßt.

Die vorstehend zusammengestellten empirischen Gesetzmäßigkeiten beliebiger Bruchvorgänge entsprechen völlig den allgemeinen Folgerungen der Bruchtheorie; die Einzelheiten werden ebenso verständlich wie im Sonderfall des Zugbruches, wenn man die dort nachgewiesene *große Kerbstellendichte der Inhomogenität der Gläser* (Kap. 11,2) auch hier zugrunde legt. Es darf

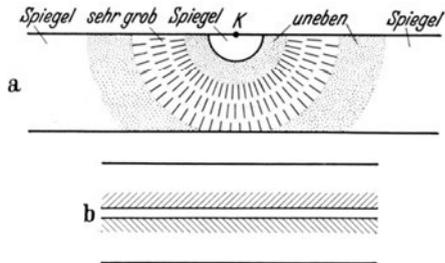


Abb. 24a und b. Besondere Typen von Bruchflächen bei Glasplatten. (F. W. PRESTON.)

damit als gesichert betrachtet werden, daß diese Erklärungsgrundlage *allgemein* notwendig und ausreichend ist.

12. „Technische“ **Zerreißfestigkeit der Gläser.** [12,1] *Problemstellung.* Der Erfolg der GRIFFITHSchen Bruchtheorie für den Einzelri (Kap. 10) hat verschiedene Autoren (17, 19, 86, 97) dazu veranlaßt, die gewöhnliche „technische“ Zerreißfestigkeit (29) beliebiger Glaskörper auf die Wirksamkeit *einzelner* Kerbstellen zurückzuführen, die im Anschluß an die Erfahrungen an ultrafesten Glasfäden (Kap. 9) als *Oberflächenfehler* betrachtet wurden. Die „technische“ Zerreißfestigkeit müßte daraufhin als jene eines homogenen Körpers mit einer einzelnen Kerbstelle berechenbar sein (Kap. 5). Die in diesem Sinne *mittels* (16) gefolgerten Tiefen λ der angenommenen Oberflächenrisse ergeben sich von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$ cm (5, 19). Sie sind demnach so groß, daß eine optische Wahrnehmung möglich sein sollte, was indes nicht zutrifft.

Die im vorigen Abschnitt (Kap. 11) zusammengestellten Tatsachen zeigen jedoch, daß der *Bruch* sehr wohl (Abb. 12, 24 b) *vom Glasinneren* seinen Ausgang nehmen kann (47, 95) und vor allem, daß die Eigenschaften der Bruchflächen nur mit einer *Inhomogenität des Glases* vereinbar sind, die durch eine *beträchtliche Kerbstellendichte* gekennzeichnet ist. Aus dem allmählichen Sichtbarwerden einer weiterhin zunehmenden Rauhgigkeit an der „Spiegel“grenze der Bruchflächen ergab sich in Kap. 11,1 die Größenordnung $5 \cdot 10^{-5}$ cm der Lichtwellenlängen als obere Grenze für die Längen- und Hhenabmessungen der kleinsten Unebenheiten und damit auch als *obere Grenze für den mittleren Kerbstellenabstand*.

Die Gegenüberstellung beider Folgerungen zeigt, daß die den Bruchvorgang einleitenden Kerbstellen tatsächlich beträchtlich größer sein müßten als die große Mehrzahl der glaseigenen Kerbstellen und daß die Bevorzugung einer Oberflächenlage damit durchaus vereinbar wäre — wenn die Ermittlung der charakteristischen Ritiefen λ nach (16) als einwandfrei zu gelten hätte. Nach der theoretischen Sachlage kann dies jedoch kaum bejaht werden. Zunächst sei bemerkt, daß die Beschaffenheit der Kerbstellen unbekannt ist und daher nicht schlechthin vorausgesetzt werden darf, daß ihr Kerbgrund Krümmungshalbmesser besitzt, die nach (18) gerade mit der molekularen Wirkungsreichweite (2) bereinstimmen. Aus dem Verhältnis von „molekularer“ zu „theoretischer“ Zerreißfestigkeit kann nichts anderes als die *wirksame Kerbzahl* k_w entnommen werden, die für sich allein noch keinen eindeutigen Rückschluß auf die Kerbstellenabmessungen erlaubt. Für Spalt- oder Innenrisse folgt allerdings aus (12) bzw. (22) im Sinne von (16'), daß die charakteristischen Längen λ *bei vorgegebener Kerbzahl* desto größer sind, je größer die Krümmungshalbmesser der Riden sind. Die Ermittlung von λ aus (16) bzw. (21') liefert also sicherlich nur einen unteren Grenzwert, der a fortiori für jede andere Kerbstellenform zutrifft. Soweit

kann also die Benutzung von (16) gerechtfertigt werden. Von den übrigen Voraussetzungen dieser Beziehung ist aber die einer *homogenen Körperbeschaffenheit* nach den vorhin gemachten Feststellungen sicherlich *nicht* erfüllt, während das Zutreffen eines *athermischen Bruchvorganges* zumindest fraglich bleibt und sich tatsächlich *nicht* bestätigen läßt (Kap. 12,3). Beide Umstände wirken im Sinne einer *scheinbaren Vergrößerung der ursprünglichen Kerbzahlen* bzw. Rißtiefen (Kap. 6,1; 7,3 A). Es kommt also auf eine Entscheidung darüber an, ob beide Faktoren sich wirklich fühlbar machen (Kap. 12,5).

[12,2] *Einfluß des Oberflächenzustandes.* Die Mehrzahl der Untersuchungen über den Einfluß des Oberflächenzustandes auf die technische Zerreißfestigkeit ist auf Raumtemperatur sowie undefinierte Versuchsgeschwindigkeiten beschränkt (70, 76, 86, 95), so daß aus ihnen nur qualitative Schlüsse gezogen werden können. Alle Ergebnisse stimmen darin überein, daß mechanisch bearbeitete Oberflächen die kleinsten Zugfestigkeiten ergeben, wobei mechanische Politur keine Verbesserung zu liefern scheint. Tabelle 1 (47) belegt für vergleichbare Versuchsbedingungen, daß in der Flamme gezogene Glasstäbe mit „feuerpolierten“

Tabelle 1. Höchstwerte der Zerreißfestigkeit Z und zugehörige absolute Spiegelgrößen s des Schott-Glases 21282 an gezogenen, feuerpolierten und an nichtgezogenen, kantig geschliffenen Stäben mit gleichem Querschnitt q .

Raumtemperatur, angenähert übereinstimmende Belastungsgeschwindigkeit.

q (mm ²)	Gezogen, feuerpoliert		Nichtgezogen, kantig geschliffen	
	Z (kg/mm ²)	s (mm ²)	Z (kg/mm ²)	s (mm ²)
4,00	—	—	10,00	0,288
1,44	16,03	< 0,014	11,30	0,115
0,64	16,72	0,011	10,30	0,032
0,25	—	—	11,30	0,056

Oberflächen bedeutend höhere Festigkeiten zeigen. Säureätzung glättet die Oberflächen noch mehr („Säurepolitur“) und gibt die höchsten beobachtbaren Festigkeiten (70, 76, 95), Mattätzung liefert aufgerauhte Oberflächen und drückt die Festigkeit (76). Die Größe der „Spiegel“-flächen (Kap. 11,1) nimmt mit wachsender Oberflächenglättung ab, ja es wird für säurepolierte Glasstäbe sogar völliges Ausbleiben der Spiegelbildung angegeben (70), was die Nachprüfung jedoch nicht bestätigte (95). Vielmehr treten dann an Stelle der sonst weit zahlreicheren „Rand“-spiegel in zunehmendem Maße „Innen“-spiegel (95). Da gelegentlich behauptet wurde (90), daß bei gleichem Spiegelhalbmesser wegen des angenäherten Flächenverhältnisses 2:1 beim Auftreten von Innenspiegeln doppelt so große Zerreißspannungen erforderlich sein müßten als bei Randspiegeln, sei hervorgehoben, daß die Theorie (Kap. 5,2; 5,4) übereinstimmende Zerreißfestigkeiten verlangen muß, was in Tabelle 2 unter

Tabelle 2. Vergleich der Zerreißfestigkeiten bei Innen- und Randspiegeln von zylindrischen Glasstäben eines Thüringer Glases in Raumtemperatur.

Vorbehandlung	Stabquerschnitt (mm ²)	Spiegelche (mm ²)	s/q (%)	Lage des Spiegels*	Zerreißfestigkeit (kg/mm ²)
Entspannt	1,780	~ 0,01	< 1	i	14,10
	1,690	0,034	2	a	14,17
Entspannt, 120 Min. abgeätzt mit 10% H ₂ F ₂	2,421	0,024	1	a	12,75
	2,150	0,237	11	i	12,16
	2,118	0,106	5	a	14,15
	0,456	0,055	12	a	16,12
	0,440	0,132	30	i	15,58
	0,428	0,128	30	i	14,96
	0,557	0,017	3	a	17,01
	0,407	0,047	10	i	20,90
	0,397	0,016	4	a	18,45
	Gespannt	2,680	0,214	8	i
2,680		0,107	4	a	13,03
Gespannt, 120 Min. abgeätzt mit 10% H ₂ F ₂	1,277	0,051	4	a	13,45
	1,248	0,374	30	i	15,18
	1,197	0,036	3	a	16,61
	0,582	0,046	8	i	18,50
	0,513	0,046	9	i	19,15
	0,390	0,023	6	a	19,52
	0,521	0,021	4	i	23,20
	0,480	0,010	2	a	20,60

* i = innen, a = außen.

möglichst vergleichbaren Versuchsbedingungen tatsächlich bestätigt erscheint (47).

Die große Häufigkeit der Zerreivorgnge mit „Rand“spiegeln und die festigkeitserhhende Wirkung der tzglttung belegen unzweifelhaft das Bestehen wirksamer Oberchenstellen an unvorbehandelten, der gewöhnlichen Atmosphäre ausgesetzten Glasoberchen. Die Ähnlichkeit des Festigkeitsverhaltens von Gläsern in normal feuchter Luft und in Wasser (106, 107) berechtigen zu der Annahme, daß dabei oberchen­spannungserniedrigende (Kap. 10; 12,7) oder chemische (86) Wirkungen des Wasserdampfes mitspielen. — Andererseits tritt durch das Abätzen keine größenordnungsmäßige Festigkeitssteigerung ein, selbst während des Abtzens nicht (86), solange man nicht zu kleinen Fadendurchmessern (Kap. 14) bergeht. Da immer noch zahlreiche Randspiegel vorkommen, sind auch jetzt wieder vorwiegend Oberchenkerbstellen wirksam, Kerbstellen, die vordem im Glasinneren gelegen waren. Das bedeutet einen *rein empirischen Nachweis innerer Kerbstellen*. Daß diese Kerbstellen erst für den Bruchbeginn in Frage kommen, wenn sie in die

Oberfläche eintreten (86), besagt natürlich noch nichts für die entscheidende Frage, ob sie daselbst wie isolierte Kerbstellen im homogenen Körper wirksam sind. Nachdem die Kerbzahl isolierter Kerbstellen in großer Nähe der Oberfläche vergrößert ist (Kap. 4,1), könnte die Annahme direkten Eintretens in die Glasoberfläche übrigens entbehrlich sein.

Die Glasoberfläche enthält im allgemeinen zahlreiche Kerbstellen von ähnlicher Beschaffenheit wie jene mit der größten Kerbzahl; dies kann in hoher Temperatur unter günstigen Umständen durch einen einzigen Zugversuch sichtbar gemacht werden (Abb. 32) (Kap. 13,1) und ist durch wiederholtes Zerreißen der Bruchstücke eines längeren Zugkörpers feststellbar. Bei dünnen Fäden ergibt sich hierbei eine sehr deutliche Abhängigkeit der Zerreißspannung von der Fadenlänge (86, 102), was hier auf große Verschiedenheiten der Kerbzahlen hinweist. — Versuche über den Einfluß künstlicher Oberflächenkerben auf die Zerreißfestigkeit bei verschiedenen Temperaturen und Versuchsgeschwindigkeiten (93) sollen der Kürze wegen in den beiden folgenden Abschnitten mitbesprochen werden.

[12,3] *Temperaturabhängigkeit und Versuchsgeschwindigkeit.* Das Bestehen einer *Temperaturabhängigkeit* der Festigkeitsgrenzen von Glas ist für Zug (95, 96, 84) sowie Torsion und Biegung (88, 77) festgestellt (5). Die Bedeutung der Versuchsergebnisse ist nicht in allen Fällen von Bedenken frei. Ein Autor spricht sich an ver-

Tabelle 3. Abhängigkeit der mittleren Zerreißfestigkeit gezogener Rundstäbe eines Thüringer Geräteglases mit dem Querschnitt 1,4 mm² von den Versuchsbedingungen.
Zerreißfestigkeiten in kg/mm²; die Anzahl der gemittelten Versuche ist in () beigefügt.

Temperatur in Centigraden	Ungeritzte Stäbe			Geritzte, am Ritz zerriessene Stäbe		Reduzierte Zerreißfestigkeit in kg/mm ²	Anzahl der gemittelten Einzelwerte	
	420 g/mm ² · sec		53 g/mm ² · sec	420 g/mm ² · sec				53 g/mm ² · sec
	18,28 ± 3,37 (18)	14,94 ± 1,55 (20)	18,17 ± 3,74 (18)	14,34 ± 2,11 (3)	11,35 ± 2,42 (8)			12,06 ± 2,40 (26)
—	9,40 ± 1,30 (17)	8,55 ± 1,38 (24)	7,90 ± 1,93 (17)	6,72 ± 1,49 (10)	5,22 ± 1,15 (29)	10,91 ± 0,95	24	
+	8,74 ± 1,50 (16)	8,20 ± 1,83 (22)	6,72 ± 1,49 (10)	6,72 ± 1,49 (10)	4,49 ± 1,26 (26)	11,12 ± 1,00	49	
+	8,67 ± 1,96 (20)	8,32 ± 1,02 (19)	8,32 ± 1,02 (19)	7,83 ± 1,44 (12)	6,49 ± 1,90 (32)	10,79 ± 1,03	32	
+	11,29 ± 1,59 (17)	10,57 ± 1,37 (19)	10,57 ± 1,37 (19)	8,94 ± 2,53 (13)	6,37 ± 1,76 (24)	11,13 ± 1,01	54	
+	11,80 ± 1,11 (15)	11,38 ± 1,42 (20)	11,38 ± 1,42 (20)	10,10 ± 1,57 (10)	7,77 ± 2,39 (14)	11,12 ± 0,80	22	
+	11,37 ± 1,14 (6)	—	—	—	—	—	22	
						Mittel: 10,96 ± 0,98	212	

schiedenen Stellen über das Bestehen einer Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit in entgegengesetztem Sinne aus [JOFFÉ (84, 86)]. Die in einer anderen Arbeit (95) gefundene große Temperaturabhangigkeit hat sich bei teilweiser Nachprufung in diesem Ausmaße nicht bestatigt (93) und scheint durch eine Oberflachenwirkung der benutzten Warmebadflussigkeiten vorgetauscht zu sein. Endlich beruht eine bisher unerkannt gebliebene, wesentliche Fehlerquelle auf dem Spannungsgehalt der Glasproben (Kap. 13,1), dessen Temperatureinfluß nicht zu vernachlassigen ist. Sicherheit gegen Tauschungen diesen Ursprunges bietet nur die *gleichzeitige Bestimmung des Einflusses von Temperatur und Versuchsgeschwindigkeit auf die Zerreißfestigkeit* (93), da der Spannungsgehalt nur auerst langsamer Veranderungen fahig ist. Nach der Theorie (Kap. 7) sollten Temperatur- und Zeiteinflu direkt miteinander gekoppelt sein.

Die Veranderlichkeit von Festigkeitsgrenzen mit der *Versuchsgeschwindigkeit* ist sowohl fur Zug (64, 67, 68, 79, 71, 100, 102) wie fur Biegung (77, 79, 100) festgestellt und keinerlei Bedenken ausgesetzt. Da alle fremden Arbeiten nur Beobachtungen in Raumtemperatur enthalten, haben wir (64, 71, 93) den Einfluß der Temperatur besonders untersucht.

Um eine Reihe unwesentlicher Veranderlicher auszuschalten, betrachten wir im folgenden nur *Zugversuche* an gezogenen feuerpolierten Glasstaben (konstante Oberflachenbeschaffenheit) einer bestimmten festgehaltenen Glassorte (ein Thuringer Gerateglas) bei festgehaltenem Stabquerschnitt (1,35 mm²) (64, 71, 93, 106). Die Stabe wurden entweder im ungeritzten Zustand gepruft oder mit senkrecht zur Stabachse verlaufenden Diamantritzern von der Lange $0,7 \pm 0,15$ mm; ferner wurden die beiden scharf eingehaltenen Belastungsgeschwindigkeiten 420 g/mm² · sec und 53 g/mm² · sec benutzt. Die so erhaltenen mittleren Zerreißfestigkeiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die zugehorigen mittleren relativen Spiegelgroen *s/q* in Tabelle 4 (93).

Tabelle 4. Abhangigkeit der mittleren relativen Spiegelgroe von den Versuchsbedingungen.

Vorbehandlung	Versuchsgeschwindigkeit in g/mm ² sec	Mittlere relative Spiegelgroen in %						
		− 190°	− 70°	+ 20°	+ 140°	+ 300°	+ 400°	+ 500° C
Ungeritzt	420	2,3	2,7	17,5	23,6	23,2	8,7	5,4
	53	2,5	3,3	19,1	33,3	18,9	8,5	8,8
Am Ritz zerrissen	420	3,3	12,5	34,3	43,2	31,0	33,4	14,6
	53	8,4	36,2	78,7	84,8	52,8	52,9	40,3

Man sieht, daß die von der „athermischen“ Bruchtheorie (Kap. 6) geforderte *Unabhangigkeit der „technischen“ Zerreißfestigkeit von der Versuchsgeschwindigkeit* nur bei ungeritzten Oberflachen und nur in der tiefsten Temperaturstufe (− 190° C) gefunden wird. *Der ideal sprode*

Glaszustand ist erst vom Siedepunkt der flüssigen Luft abwärts verwirklicht und auch dies nur näherungsweise, wie aus dem Verhalten der geritzten Stäbe zu entnehmen ist. Bei allen höheren Temperaturen bis zum Erweichungspunkt (hier: 555° C) liegt „spannungsthermisches“ Zerreißen vor. Aus dem Temperaturgang der Zerreiβfestigkeiten und den dazu gegenläufigen Veränderungen der „Spiegel“größen geht hervor, daß hier zwei qualitativ unterschiedene Temperaturbereiche vorhanden sind.

(a) In „mäßigen“ Temperaturen bis etwa +150° C nimmt die Zerreiβfestigkeit mit steigender Temperatur und sinkender Versuchsgeschwindigkeit ab, die Spiegelgröße dagegen zu. Dies entspricht der theoretischen Erwartung einer spannungsthermischen Vergrößerung der Kerbzahl der den Bruch einleitenden wirksamsten Kerbstelle für diesen Temperaturbereich [Kap. 7,3 (a); 7.4]. — Auch der Zerreiβvorgang in

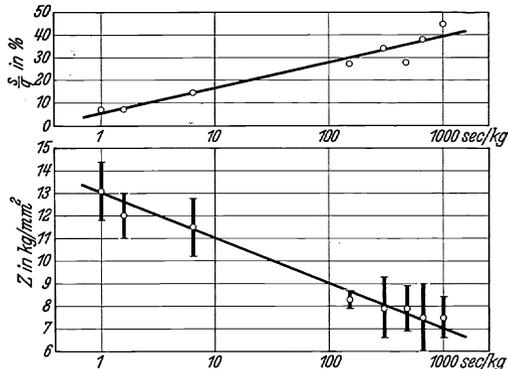


Abb. 25. Abhängigkeit der mittleren Zerreiβfestigkeit und der mittleren relativen Spiegelgröße vom Logarithmus der (reziproken) Belastungsgeschwindigkeit. Thüringer Geräteglas in Raumtemperatur, Stabquerschnitt 1,4 mm². (G. APELT.)

Raumtemperatur ist spannungsthermischer Natur; die aus seinen „technischen“ Zerreiβfestigkeiten berechneten Kerbzahlen (Kap. 12,1) sind spannungsthermisch vergrößert und nicht den ursprünglichen Kerbstellen eigentümlich. Die volle Tragweite der Wärmewirkung erkennt man erst bei wesentlich stärkeren Änderungen der Versuchsgeschwindigkeit; Tabelle 5 zeigt, daß die technische Zerreiβfestigkeit in Raumtemperatur dadurch nahezu im Verhältnis 2:1 geändert werden kann (64). Der Zusammenhang zwischen Belastungsgeschwindigkeit einerseits, mittlerer Zerreiβfestigkeit und mittlerer relativer Spiegelgröße andererseits ist in erster Annäherung logarithmischer Natur (Abb. 25) (64, 67, 68).

Tabelle 5. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf mittlere relative Spiegelgröße und Zerreiβfestigkeit von gezogenen Rundstäben eines Thüringer Geräteglases in Raumtemperatur.

Belastungsgeschwindigkeit in g/mm² · sec	Stabquerschnitt q in mm²	Mittlere relative Spiegelgröße s/q in %	Mittlere Zerreiβfestigkeit Z in kg/mm²	Mittlere „reduzierte“ Zerreiβfestigkeit Z_0 in kg/mm²	Anzahl der Versuche
800 ± 80	1,31 ± 0,15	6,8 (3,4—10,0)	13,1 ± 1,3	14,1 ± 1,2	14
400 ± 25	1,37 ± 0,08	7,1 (5,2—10,9)	12,0 ± 1,0	12,9 ± 0,9	8
115 ± 1	1,34 ± 0,25	14,2 (5,0—33,6)	11,5 ± 2,3	13,3 ± 1,7	19
48 ± 12	1,39 ± 0,09	27,2 (19,9—34,9)	8,3 ± 0,4	11,4 ± 0,8	5
25 ± 3	1,32 ± 0,14	34,6 (10,9—58,9)	7,9 ± 1,4	12,6 ± 1,7	10
15 ± 2	1,40 ± 0,16	27,9 (13,2—74,0)	7,9 ± 1,0	11,3 ± 1,1	13
10 ± 1	1,45 ± 0,53	38,2 (19,0—63,0)	7,5 ± 1,5	12,9 ± 2,0	5
7 ± 2	1,48 ± 0,19	44,7 (29,0—68,4)	7,6 ± 0,9	11,9 ± 0,6	4

(b) In „hohen“ Temperaturen, oberhalb $+150^{\circ}\text{C}$, nimmt die Zerreißfestigkeit mit steigender Temperatur zu, die Spiegelgröße dagegen ab. Bei ungeritzten Oberflächen fehlt ein merklicher Einfluß der in Tabelle 3 geprüften Versuchsgeschwindigkeiten. Geht man auch hier zu stark verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten über, so steigt die Zerreißfestigkeit mit abnehmender Belastungsgeschwindigkeit an (Tabelle 6) (7I). Wir haben hier also das genaue Gegenteil zum Verhalten im „mäßigen“

Tabelle 6. Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit auf mittlere relative Spiegelgröße und Zerreißfestigkeit von gezogenen Rundstäben eines Thüringer Geräteglases bei 400 und 445°C .

Temperatur in Centigraden	Belastungsgeschwindigkeit in $\text{g}/\text{mm}^2 \cdot \text{sec}$	Stabquerschnitt q in mm^2	Mittlere relative Spiegelgröße s/q in %	Mittlere Zerreißfestigkeit Z in kg/mm^2	Anzahl der Versuche	Mittlere „reduzierte“ Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm^2	Anzahl der für Z_0 gemittelten Versuche
402 ± 6	435 ± 15	$1,31 \pm 0,05$	$8,1 \pm 1,5$	$11,2 \pm 1,6$	12	12,0	1
395 ± 6	143 ± 8	$1,29 \pm 0,06$	$10,2 \pm 5,5$	$11,2 \pm 1,6$	12	$11,8 \pm 1,1$	5
401 ± 6	$19,9 \pm 0,3$	$1,33 \pm 0,03$	$7,9 \pm 4,6$	$13,4 \pm 2,9$	4	$12,7 \pm 0,9$	2
396 ± 4	$0,6 \pm 0,1$	$1,27 \pm 0,05$	$4,6 \pm 3,9$	$15,5 \pm 2,8$	12	$12,3 \pm 0,5$	2
446 ± 8	500 ± 20	$1,14 \pm 0,04$	$10,3 \pm 4,1$	$11,1 \pm 1,5$	11	$11,7 \pm 0,8$	7
442 ± 8	410 ± 30	$1,39 \pm 0,08$	$11,2 \pm 7,4$	$11,0 \pm 1,6$	12	$11,5 \pm 1,1$	6
447 ± 5	$0,7 \pm 0,1$	$1,12 \pm 0,08$	$2,8 \pm 1,6$	$18,1 \pm 2,6$	12	—	—

Temperaturbereich, gemäß der theoretischen Erwartung einer *spannungsthermischen Verkleinerung der Kerbzahl der wirksamsten Kerbstelle* für sehr geringe Versuchsgeschwindigkeiten [Kap. 7,3 (b); 7,4]. — Bei *angeritzten* Oberflächen zeigt Tabelle 3, daß die Zerreißfestigkeit wie in (a) mit *abnehmender Belastungsgeschwindigkeit abfällt*. Die Theorie (Kap. 73), macht ohne weiteres verständlich, daß die spannungsthermische Verkleinerung gerade bei den *hohen Kerbzahlen* künstlich angebrachter „tiefer“ Kerben sich bis zu höheren Temperaturen erstreckt und daß der gleiche Einfluß bei den kleineren Kerbzahlen der natürlichen Kerbstellen für verhältnismäßig *große Versuchsgeschwindigkeiten* angedeutet bleibt.

Die im vorstehenden Abschnitt besprochenen experimentellen Ergebnisse bedeuten somit eine umfassende Bestätigung der spannungsthermischen Bruchtheorie. (Vgl. auch die Nachträge auf S. 188.) Als praktisch wichtiges Ergebnis ist ferner festzuhalten, daß die aus den „technischen“ Festigkeiten ableitbaren *wirksamen Kerbzahlen* höchstens in sehr tiefen Temperaturen mit den Kerbzahlen des ursprünglichen Zustandes der „primären“ Kerbstellen gleichzusetzen sind.

[12,4] Die „Materialkurve“. Die Diskussion der Bruchflcheneigenschaften ergab, daß die relative Spiegelgröße s/q direkt als Maß für die beim Zerreißen *wirksame* Kerbzahl der „primären“ Kerbstelle betrachtet werden kann (Kap. 11,2). Da die empirische Kerbzahl das Verhältnis der unveränderlichen „molekularen“ zur veränderlichen „technischen“ Zerreißfestigkeit darstellt (Kap. 12,1), besagt dies die

Notwendigkeit eines eindeutigen Zusammenhanges zwischen Spiegelgröße und technischer Zerreißfestigkeit. Die zugrunde liegenden theoretischen Betrachtungen (Kap. 6,4) setzen eine gleichartige Verteilung der Kerbstellen im Glase voraus („isotrope Inhomogenit“, Kap. 6,1), so daß ein Vergleich mit der Erfahrung über den Verwirklichungsgrad dieser Annahme Aufschluß geben wird. Die in den Tabellen 3 und 4 enthaltenen Mittelwerte von Zerreißfestigkeit und Spiegelgröße können wegen ihrer großen Streuungen hierzu jedoch nicht herangezogen werden; man ist

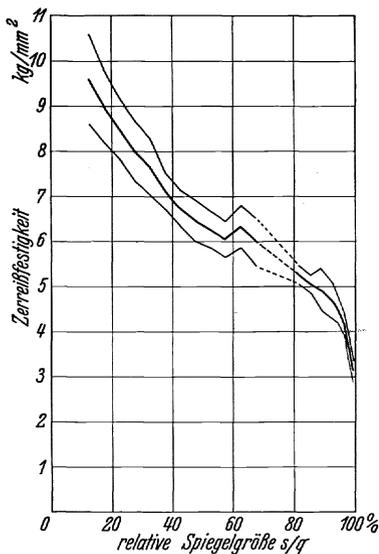


Abb. 26. Temperaturunabhängiger Teil der „Materialkurve“ des untersuchten Thüringer Geräteglases für 1,4 mm² Stabquerschnitt (vgl. Tabelle 8).

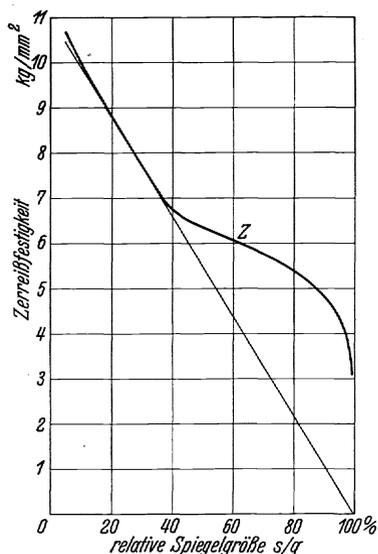


Abb. 27. Schematische Wiedergabe der empirischen „Materialkurve“ und der Geraden (31) der „reduzierten Zerreißfestigkeit“.

genötigt, zur Betrachtung der Einzelversuche überzugehen. Eine Vorstellung von dem beträchtlichen Streubereich der Spiegelgrößen vermittelt Tabelle 7, die eine statistische Übersicht über die der Tabelle 4 zugrunde liegenden Einzelwerte enthält. Sie liefert sehr anschauliche Belege für die im vorigen Abschnitt besprochenen Gesetzmäßigkeiten.

Wenn man die Zerreißfestigkeiten der Einzelversuche nach zunehmenden Spiegelgrößen ordnet, so ergibt sich tatsächlich ein einheitlicher Zusammenhang (64, 93, 95), der die Bezeichnung *Materialkurve* erhalten hat (47). Tabelle 8 vereinigt sämtliche in Tabelle 7 enthaltenen Einzelversuche, deren relative Spiegelgrößen über 10% betragen. Den erheblichen mittleren Streuungen der mittleren Zerreißfestigkeiten (Tabelle 3) gegenüber, ist die mittlere Streuung der „Materialkurve“ bedeutend herabgesetzt (Tabelle 7). Ihr Verlauf ist mit dem zugehörigen Streubereich in Abb. 26 wiedergegeben und in Abb. 27 nach geeigneter Glättung nachgezeichnet. Die Entstehung aus den Zerreiwerten

Tabelle 7. Einfluß von Temperatur, Oberflächenzustand
verschiedener Spiegelgrößen. Gezogene
Feuerpolierte Oberflächen; Belastungsgeschwindigkeit $420 \text{ g/mm}^2 \cdot \text{sec}$.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)						
	- 190	- 70	+ 20	+ 140	+ 300	+ 400	+ 500
0 — 2	56%	40	—	—	—	—	7
2 — 4	33	40	—	—	—	18	27
4 — 6	—	15	—	12	5	35	34
6 — 8	11	—	12	—	10	12	14
8 — 10	—	5	12	—	5	12	14
10 — 15	—	—	12	12	20	6	7
15 — 20	—	—	35	13	20	12	—
20 — 25	—	—	12	13	15	6	—
25 — 30	—	—	12	25	5	—	—
30 — 40	—	—	6	19	5	—	—
40 — 50	—	—	—	—	10	—	—
50 — 60	—	—	—	6	—	—	—
60 — 70	—	—	—	—	—	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	—	—	—	—
90 — 100	—	—	—	—	5	—	—

Feuerpolierte, geritzte Oberflächen; Belastungsgeschwindigkeit
 $420 \text{ g/mm}^2 \cdot \text{sec}$.

0 — 2	—	—	—	—	—	—	—
2 — 4	100%	25	—	—	—	—	—
4 — 6	—	13	—	—	—	8	—
6 — 8	—	12	—	—	—	8	12
8 — 10	—	—	—	—	—	8	—
10 — 15	—	25	12	—	9	21	50
15 — 20	—	—	29	—	10	8	25
20 — 25	—	—	6	10	18	15	—
25 — 30	—	13	12	20	18	—	13
30 — 40	—	12	17	30	18	8	—
40 — 50	—	—	12	20	—	8	—
50 — 60	—	—	—	10	18	—	—
60 — 70	—	—	—	—	9	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	—	—	8	—
90 — 100	—	—	12	10	—	8	—

beliebiger von den in der Tabelle 7 vorkommenden Versuchsbedingungen zeigt der theoretischen Erwartung gemäß, daß die „Materialkurve“ von Temperatur, Oberflächenzustand und Versuchsgeschwindigkeit der zylindrischen Glasstäbe unabhängig ist. Ist die Materialkurve einmal bekannt, dann bedarf es der Kenntnis der unter irgendwelchen Versuchsbedingungen auftretenden Spiegelgrößen, um daraus die betreffenden Zerreißfestigkeiten abzuleiten — eine Kenntnis, wie sie im vorliegenden Falle durch die Tabelle 7 vermittelt wird.

und Versuchsgeschwindigkeit auf die relative Häufigkeit
Rundstäbe eines Thüringer Glases, Querschnitt 1,4 mm².

Feuerpolierte Oberflächen; Belastungsgeschwindigkeit 53 g/mm² · sec.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Temperatur (°C)						
	- 190	- 70	+ 20	+ 140	+ 300	+ 400	+ 500
0 — 2	56%	13	—	—	—	—	—
2 — 4	22	66	—	5	—	6	—
4 — 6	11	13	8	10	10	25	30
6 — 8	11	8	—	—	5	31	40
8 — 10	—	—	12	—	—	16	15
10 — 15	—	—	21	13	31	10	10
15 — 20	—	—	25	—	10	6	—
20 — 25	—	—	13	18	15	—	—
25 — 30	—	—	4	13	10	6	5
30 — 40	—	—	8	9	6	—	—
40 — 50	—	—	4	9	6	—	—
50 — 60	—	—	4	9	6	—	—
60 — 70	—	—	—	5	—	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	—	—	5	—	—	—
90 — 100	—	—	—	5	—	—	—

Feuerpolierte, geritzte Oberflächen; Belastungsgeschwindigkeit
53 g/mm² · sec.

0 — 2	11%	—	—	—	—	—	—
2 — 4	20	—	—	—	—	—	—
4 — 6	7	4	—	—	—	—	—
6 — 8	4	—	—	—	—	—	14
8 — 10	20	4	—	—	—	4	—
10 — 15	27	4	—	—	12	—	14
15 — 20	7	15	—	—	12	4	—
20 — 25	4	11	—	—	4	4	7
25 — 30	—	11	8	—	—	—	7
30 — 40	—	24	—	—	9	12	23
40 — 50	—	15	10	8	9	28	7
50 — 60	—	—	10	8	16	20	7
60 — 70	—	4	—	11	6	—	—
70 — 80	—	—	—	—	—	—	—
80 — 90	—	8	24	11	16	16	7
90 — 100	—	—	48	62	16	12	14

Bei relativen Spiegelgrößen kleiner als 10% geben die benutzten Versuchsdaten keinen temperaturunabhängigen Verlauf. Für einen festgehaltenen Wert der Spiegelgröße finden sich Höchstwerte bei -190° C, dann folgen Abfall, Minimum und Wiederanstieg ähnlich wie bei den mittleren Zerreißfestigkeiten (Tabelle 3). Die kleinsten Zerreißfestigkeiten gehören dem Temperaturintervall +20 bis +300° C an und bilden die geradlinige Fortsetzung der Materialkurve für $s/q = 5 - 10\%$ (Tabelle 8). Daraus und aus dem übrigen Verhalten der Versuchsstäbe

(Kap. 13,1) ist zu schließen, daß die bei sehr kleinen Spiegeln gefundene Temperaturabhängigkeit der Zerreiwerte auf inneren Spannungen des Versuchsmaterials beruht und daher hier nicht weiter von Interesse ist.

Der zwischen $0,05 \leq s/q \leq 0,40$ gelegene, merklich geradlinige Teil der Materialkurve (Abb. 26) zielt auf den Punkt $Z = 0$, $s/q = 100\%$ hin (Abb. 27) und ermöglicht daher die Darstellung (95)

$$Z^* = Z_0 (1 - s/q). \quad (31)$$

Die Konstante Z_0 hängt noch vom Stabquerschnitt q ab (Kap. 14) und ist *reduzierte Zerreißfestigkeit* genannt worden (47), da (31) die Gesamtmenge aller Beobachtungsergebnisse mit $0,5 \leq s/q \leq 0,40$ auf eine einzige Zahl zurückzuführen erlaubt, die zweckmäßig als *technisches Maß für die Zerreißfestigkeit eines Glases* bei normierten Zylinderstben benutzt wird (47, 75, 95). Die ausgezeichnete Konstanz von Z_0 ist aus Tabelle 3 ersichtlich und auch für die Versuchsreihen der Tabellen 5 und 6 daselbst angegeben.

ber die *Bedeutung der „reduzierten Zerreißfestigkeit“* Z_0 läßt sich Folgendes aussagen. *Die bei konstanter Belastungsgeschwindigkeit bestimmte „technische Zerreißfestigkeit“* Z^* ergibt sich aus der auf den Stabquerschnitt q bezogenen Last L^* , bei der die Zerreigeschwindigkeit groß gegen die Belastungsgeschwindigkeit wird. Dies entspricht dem Augenblick, wo die *wirksame Kerbzahl* der „primären“ Kerbstelle erreicht ist und die „molekulare“ Zerreißfestigkeit daselbst nicht mehr unterschritten wird. Nach dem direkten Beobachtungsbefund ist kaum anzunehmen, daß die „Spiegel“fläche s hierbei schon voll ausgebildet ist, doch geschieht dies nunmehr ohne Mithilfe äußerer Laststeigerung. Die Theorie (Kap. 6,4; 11,2) besagt nun, daß für gleichförmige Kerbstellenverteilung die Spiegelgrenze stets bei der gleichen *rtlichen* Spannungsverteilung überschritten wird. Eine einfache *makroskopische* Kennzeichnung dieser *rtlichen* Spannungsverteilung gelingt, wenn die Spannungsverteilung über den gesamten Restquerschnitt $q - s$ als hinreichend gleichförmig betrachtet werden darf, was offenbar nur bei allzu kleinen oder bei großen relativen Spiegelgroen s/q unstatthaft ist. Im Zwischenbereich von s/q gilt also

$$\text{konst.} = \frac{L^*}{q - s} = \frac{Z^*}{1 - s/q} = Z_0, \quad (31')$$

was mit (31) bereinstimmt.

Die Existenz der empirischen „Materialkurve“ bestätigt das Bestehen des theoretisch erwarteten Zusammenhanges zwischen Spiegelgroen und Zerreißfestigkeit, aber sie bestätigt ihn *nicht eindeutig*. Der *Streubereich der Materialkurve* (Abb. 26) ist bis zu 100mal breiter als eine leicht erreichbare Meßgenauigkeit. Das Ziel, neben der Zerreißfestigkeit einen zweiten, unabhängigen Index für die wirksame Kerbzahl der „primären“ Kerbstelle zu gewinnen, wird durch die Spiegelgroen also nur in unvollkommenem Maße erreicht. Dieser Sachverhalt muß als *Einfluß individueller Abweichungen von der vorausgesetzten Gleichförmigkeit der Kerbstelleneigenschaften* betrachtet werden. Es bleibt aber

zunächst unentscheidbar, ob dies allein auf das Verhalten der „primären“ Kerbstellen oder auf jenes der die „Spiegel“bildung beeinflussenden, viel zahlreicheren Kerbstellen, oder auf beide Möglichkeiten vereint, zurückzuführen ist. Tabelle 8 und Abb. 26 lassen nur erkennen, daß die Unschärfe der zu einer bestimmten Spiegelgröße gehörigen Festigkeitswerte von jener der einem bestimmten Festigkeitswert entsprechenden Spiegelgrößen prozentual bedeutend übertroffen wird.

Tabelle 8. Temperaturunabhängiger Teil der „Materialkurve“ gezogener Rundstäbe mit dem Querschnitt $1,4 \text{ mm}^2$ des untersuchten Thüringer Geräteglases. Für relative Spiegelgrößen oberhalb 10%; ungeritzte und am Anritz zerrissene Versuchsstäbe. Einflußlosigkeit von Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit, Anritzen.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Mittlere Zerreißfestigkeit in kg/mm^2	Anzahl der gemittelten Einzelwerte	Von der Mittelbildung ausgeschlossene Einzelwerte
5,0—10,0	$10,20 \pm 1,05$	17	13,50 (140°)
10,0—15,0	$9,58 \pm 0,98$	57	
15,0—20,0	$9,00 \pm 0,78$	43	12,97 (500°)
20,0—25,0	$8,51 \pm 0,69$	32	11,68 (— 190°); 10,98 (400°) 10,29 (300°) 10,24 (20°)
25,0—30,0	$8,01 \pm 0,66$	31	10,20
30,0—35,0	$7,67 \pm 0,61$	27	5,86
35,0—40,0	$7,14 \pm 0,43$	12	5,91
40,0—45,0	$6,72 \pm 0,37$	13	8,00
45,0—50,0	$6,45 \pm 0,47$	17	
50,0—55,0	$6,26 \pm 0,40$	13	
55,0—60,0	$6,09 \pm 0,42$	10	
60,0—65,0	$6,35 \pm 0,46$	6	
65,0—70,0	$6,01 \pm 0,53$	4	
80,0—83,0	$5,28 \pm 0,21$	9	
84,0—87,0	$5,07 \pm 0,19$	8	
88,0—90,0	$4,92 \pm 0,47$	8	
91,0—94,0	$4,70 \pm 0,40$	8	
94,0—95,0	$4,53 \pm 0,27$	7	3,48
96,0—97,0	$4,11 \pm 0,24$	6	
97,0—98,0	$3,75 \pm 0,29$	6	
98,0—99,0	$3,52 \pm 0,20$	10	
99,0—99,5 (97,5—98,5)	$3,15 \pm 0,24$ ($2,76 \pm 0,03$)	5 (3)	(Kleinstwerte)

[12,5] *Zerreißfestigkeit bei konstanter Beanspruchung. Kerbstellendichte und Zerreißfestigkeit.* Wenn die aus den Versuchen mit steigender Belastung ermittelte „Materialkurve“ nicht nur von den geprüften Belastungsgeschwindigkeiten (Tabelle 8, sowie Z_0 in Tabelle 5 und 6) unabhängig ist, sondern auch für beliebig große und kleine Geschwindigkeiten erhalten bliebe, könnte man aus ihr auch Schlüsse auf das Festigkeitsverhalten bei verschwindender Belastungsänderung ziehen. Aus praktischen Gründen kann eine derartige Beanspruchung nur durch

konstante Belastung nach vorangegangener rascher Laststeigerung verwirklicht werden. Die Untersuchung dieses Grenzfalles („Dauerstandfestigkeit für Zug“) ergibt jedoch ein völlig geändertes Bild, das theoretisch von größtem Interesse ist. Die Versuche (104) wurden in Raumtemperatur an kreiszylindrischen Glasstäben gleichen Materials und gleicher Querschnittsgröße ausgeführt wie die vorangehenden, unter besonders weitgehenden Vorsorgen gegen Mitwirkung geringster Erschütterungen; gegen die Versuche der Tabellen 3, 4 und 8 besaßen die Stäbe einen etwas größeren Spannungsgehalt, ähnlich wie jene der Tabellen 5 und 6. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9.

Man sieht, daß die *mittlere Zerreißspannung 10mal schärfer reproduzierbar ist als bei ansteigender Belastung* (Tabellen 3 und 5) *und von den Spiegelgrößen unabhängig wird*. Der Bereich der Spiegelgrößen ist schmaler und liegt bei kleineren Werten als für sehr geringe Versuchsgeschwindigkeiten (Tabelle 5), während die dort gefundenen mittleren Zerreißfestigkeiten noch unterboten werden. Empirisch ergibt sich also, daß Zerreißen mit beliebig herabgesetzter Belastungsgeschwindigkeit und Zerreißen bei rascher Laststeigerung mit anschließender unveränderlicher Belastung einander nicht gleichwertig sind. Ein Widerspruch mit der „Materialkurve“ für ansteigende Belastungen (Abb. 26) liegt also nicht vor, sondern eine neue Belastungsart.

Tabelle 9. Zerreißfestigkeit des Thüringer Geräteglases für gezogene Rundstäbe mit dem Querschnitt $1,4 \text{ mm}^2$ bei zeitlich unveränderlichen Belastungen in Raumtemperatur. Belastungsdauern bis zum Zerreißen zwischen 5 und 300 Sek.

Stabquerschnitt in mm^2	1,36— 1,43
Mittlere Zerreißfestigkeit Z^* in kg/mm^2 (Meßgenauigkeit $\pm 0,005 \text{ kg/mm}^2$)	$7,16 \pm 0,13$
Mittlere relative Spiegelgröße s/q in %	$28,0 \pm 10,0$
Mittlere Neigung der Furchungsflächen	$6,5^\circ \pm 2,2^\circ$
Anzahl der gemittelten Versuche	22
Von der Mittelbildung ausgeschlossene Versuche	$Z = 8,85 \quad s/q = 15,8$ $Z = 7,58 \quad s/q = 31,2$

Die Ergebnisse dieser neuen Beanspruchungsart machen deutlich, daß *die Zerreißspannung für den Bruchvorgang sehr viel kennzeichnender ist als die Spiegelgröße*, deren Verschiedenheiten einen außerordentlich großen Einfluß der individuellen Kerbstellenverteilung jeder Glasprobe bei mechanisch ungestörter Spiegelausbildung erschließen lassen. Da die Unschärfe der Zerreißfestigkeit immer noch zomal größer ist als die benutzte Meßgenauigkeit, müssen merkliche Verschiedenheiten auch bei den wirksamen Kerbzahlen der „primären“ Kerbstellen vorhanden sein. Eine Betrachtung geeignet herausgegriffener Einzelversuche (Tabelle 10) zeigt, daß neben nahezu identischen Zerreißspannungen mit gleichen (a)

oder bedeutend verschiedenen Spiegelgrößen (b), tatsächlich auch „erheblich“ verschiedene Zerreißspannungen bei gleichen Spiegelgrößen vorkommen (c, d), selbst wenn bei den Furchungsflächen weitgehende Übereinstimmung besteht (c). Eine Vorstellung von den größten überhaupt beobachteten Verschiedenheiten gibt das Versuchspaar (e).

Tabelle 10. Einzelergebnisse zu Tabelle 9.

Beispielgruppe	Stabquerschnitt q in mm ²	Zerreißfestigkeit Z^* in kg/mm ²	Relative Spiegelgröße s/q in %	Neigungswinkel der Furchungsfläche	Zeitdauer bis zum Zerreißen in Sekunden
a	1,43	6,92	29,4	0°	80
	1,435	6,92	31,4	3°	77
	1,38	7,17	35,1	6° 20'	120
	1,38	7,15	35,9	5°	10
b	1,365	7,25	38,6	11° 20'	137
	1,37	7,25	29,8	6° 50'	7
	1,43	7,03	12,2	9° 20'	195
	1,43	7,04	26,9	8° 10'	60
c	1,37	7,25	29,8	6° 50'	7
	1,39	7,10	29,3	7° 25'	155
	1,435	6,92	31,4	3°	77
	1,44	6,87	31,3	4° 20'	72
d	1,35	7,63	20,4	9° 10'	10
	1,41	7,27	20,3	0°	10
e	1,39	7,10	29,3	7° 25'	155
	1,39	8,85	15,8	15°	150

Die Tatsache einer dem Glas eigentümlichen, wesentlich größeren *Streuung* der Zerreißfestigkeiten bei steigender Belastung (Tabellen 3 und 8) als bei unveränderlicher Beanspruchung (Tabelle 9) beweist davon unabhängig, daß *die Zerreißfestigkeit nicht durch die „primäre“ Kerbstelle allein, sondern durch Zusammenwirken einer Mehrzahl von Kerbstellen bestimmt wird.* Zum gleichen Schluß führt auch die spannungsthermische Abhängigkeit der *mittleren* Zerreißfestigkeit von den Versuchsbedingungen. Eine Zerreißspannung von 7 kg/mm² bei unveränderlicher Belastung (Tabelle 9) und eine solche von 10 kg/mm² bei geeigneter Belastungszunahme (Tabelle 5) bedeuten für die betreffenden *wirksamen Kerbzahlen* das Verhältnis $1 : \sqrt{2}$. Wollte man diese Kerbzahlen auf verschiedene Tiefen von Einzelrissen im quasi-homogenen Körper zurückführen (Kap. 12,1), so würden nach (16) Ritiefen im Verhältnis 1:2 herauskommen. *Die spannungsthermische Natur des Zerreißvorganges in Raumtemperatur* (Kap. 12,3) *vermag also mindestens eine Verdoppelung der „wirksamen“ Rißtiefe herbeizuführen.* Selbst wenn die Tiefe der „primären“ Oberflächenkerbe „nur“ 10⁻⁴ cm betragen hätte (Kap. 12,1), müßte eine spannungsthermische „Vertiefung“ um

den gleichen Betrag möglich sein; da der mittlere Kerbstellenabstand unterhalb $5 \cdot 10^{-5}$ cm gelegen ist (Kap. 11,2; 12,1), kann dies nicht ohne *Wechselwirkung mit anderen Kerbstellen* erfolgen — womit notwendig individuelle Beeinflussungen der Zerreißspannung verbunden sind (Kap. 6,3). Verzichtet man auf die Prämisse eines Einzelrisses von unwahrscheinlich großer Rißtiefe (Kap. 12,1), dann können die

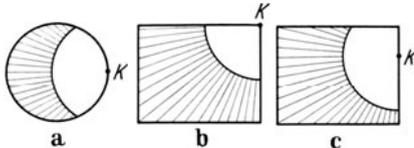


Abb. 28a—c. „Spiegel“bildung und Form des Stabquerschnitts. *K* bezeichnet die „primäre“ Kerbstelle.

eine Kerbstellendichte, die so groß ist, daß die Höhe der Zerreißfestigkeit zumindest im Bereiche der spannungsthermischen Festigkeitserscheinungen durch eine Mehrzahl von Kerbstellen bestimmt wird (109). Ob dies auch für die athermischen Festigkeitseigenschaften gilt, muß offenbleiben, bis

die erforderlichen Tiefsttemperaturversuche zu Gebote stehen. niedrigen „technischen“ Zerreißfestigkeiten schon von vornherein nur durch gegenseitige Vergroerung der Kerbzahlen benachbarter Kerbstellen (Kap. 4,1; 6,1) verstanden werden.

Aus den empirischen Festigkeitseigenschaften der Gläser folgt somit eine Kerbstellendichte, die so groß ist, daß die Höhe der Zerreißfestigkeit zumindest im Bereiche der spannungsthermischen Festigkeitserscheinungen durch eine Mehrzahl von Kerbstellen bestimmt wird (109). Ob dies auch für die athermischen Festigkeitseigenschaften gilt, muß offenbleiben, bis die erforderlichen Tiefsttemperaturversuche zu Gebote stehen.

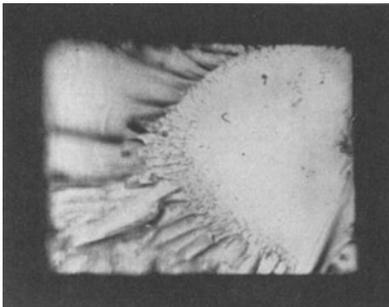


Abb. 29. Zerreißfläche eines kantig geschliffenen Glasstbchens. Der „Spiegel“ geht von einer Oberflchenbeschdigung aus (Sofache Vergroerung). (W. MNGLER.)

[12,6] *Querschnittsform* (47). In den letzten drei Abschnitten sind ausschließlich *kreiszyklindrische* Zugstäbe betrachtet worden, deren „primäre“ Kerbstelle an der Staboberfläche gelegen ist. Wegen der *kreisflchenfrmigen Bruchausbreitung* (Kap. 5,4; 6,4; 11) nimmt der Zerreißvorgang hier innerhalb der Querschnittsfigur stets den gleichen Verlauf (Abb. 28a). Bei anderen Querschnittsformen sind verschiedene Oberflächenstellen im allgemeinen ungleichwertig, so z. B. beim Rechteckquerschnitt, wo der Bruch entweder von einer Kante (Abb. 28b) oder irgendwo von einer Seitenfläche

(Abb. 28c) des Zugkrpers ausgehen kann. Die für den weiteren Bruchverlauf maßgebenden, durch ihn selbst dauernd veränderten Spannungsverteilungen bilden beim Kreiszyklindrostab in erster Annäherung eine eiparametrische Schar, bei anderen Querschnittsformen dagegen eine höhere Mannigfaltigkeit. Sobald die Spannungsverteilung über den Restquerschnitt ungleichmäßig wird, treten Abweichungen von der kreisflchenfrmigen Bruchausbreitung auf (Abb. 29) (92). Ohne Bezugnahme auf den Bruchverlauf untereinander verglichen, zeigen die Zerreiwerte jetzt eine sehr große Streuung (92, 106, 115), die keine Stoffeigenschaft mehr wiedergibt; an die Stelle einer wohl definierten Material„kurve“ (Abb. 26) tritt ein breites Streuband (Abb. 30), das alle besonderen Kennzeichen vermissen läßt. Rationelle Festigkeitsbestimmungen müssen daher, gleichgültig ob für wissenschaftliche oder für technische Zwecke, wenn irgend möglich, an kreiszyklindrischen Zugstäben ausgeführt werden.

[12,7] *Umgebendes Medium.* Der Einfluß einer benetzenden Flüssigkeit auf die Festigkeit ist zuerst von MILLIGAN für die Bruchfestigkeit geritzter Glasstreifen gefunden worden (94). Er zeigte, daß Wasser eine Festigkeitsabnahme, trockenes Paraffinöl eine Festigkeitssteigerung bewirkt, und daß diese Änderungen praktisch momentan eintreten, so daß er eine chemische Beeinflussung für unwahrscheinlich hält. Zugversuche an Quarzfäden zeigten ähnliche Erscheinungen (107). Die größte Zerreißfestigkeit ergibt sich im Vakuum; beim Übergang zu getrockneter Luft, Alkoholdampf und Wasser bzw. Wasserdampf nimmt die Festigkeit immer mehr ab. In Verbindung mit ähnlichen Versuchen an Glasplatten mit makroskopischen Spaltrissen

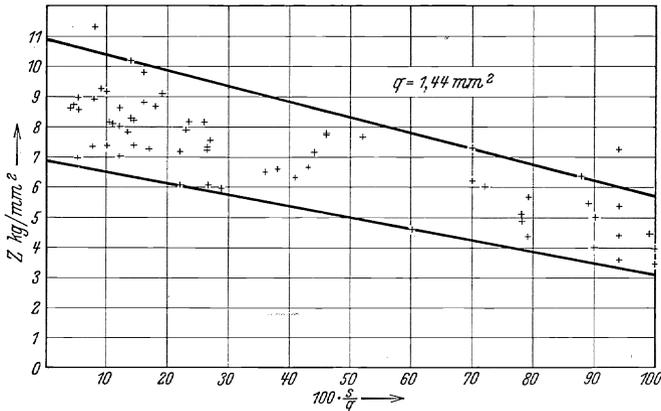


Abb. 30. „Materialkurve“ von Glasstäben mit quadratischer Querschnittsform. (K. WIRTZ.)

wurde bereits in Kap. 10 erwähnt, daß diese Erscheinungen mit einer Herabsetzung der spezifischen Oberflächenenergie an Kerbstellen in Verbindung zu bringen ist.

Tabelle 11. Mittlere „reduzierte“ Zerreißfestigkeit und relative Spiegelgröße von gezogenen Rundstäben des Thüringer Geräteglases in destilliertem Wasser und absolutem Alkohol bei Raumtemperatur. Kreisquerschnitte $1,42 \text{ mm}^2 \pm 3,5\%$; Belastungsgeschwindigkeit $140 \text{ g/mm}^2 \cdot \text{sec} \pm 4\%$.

Versuche in	Mittlere relative Spiegelgrößen s/q in %	Anzahl der Versuche	Mittlere „reduzierte“ Zerreißfestigkeit Z_0 (31) in kg/mm^2	Anzahl der gemittelten Versuche
Wasser . .	40	27	$11,1 \pm 1,6$	20
Alkohol. .	22	26	$12,1 \pm 1,3$	24

Das Zutreffen dieser Auffassung bedeutet nach (19) bzw. (6), daß die beim Bruchbeginn örtlich zu überwindende kritische Grenzspannung gegen die „molekulare“ Zerreißfestigkeit (6) vergrößert oder verkleinert ist, je nachdem ob die spezifische Grenzflächenenergie des Glases gegen das umgebende Medium größer oder kleiner ist als die spezifische Oberflächenenergie unter Normalbedingungen. Aus der Theorie der Bruchflächenbildung (Kap. 6,4; 11,2) folgt dann, daß im erstgenannten Falle eine Verkleinerung, im anderen eine Vergrößerung der mittleren relativen „Spiegel“größen zu erwarten ist, so daß jeder Wechsel des umgebenden Mediums eine gegen-

läufige Änderung von Spiegelgröße und technischer Zerreißfestigkeit bewirken müßte. — Zerreißversuche an Glasstäben in destilliertem Wasser und in absolutem Alkohol (106) haben dies sehr deutlich bestätigen können (Tabelle 11). Zur Feststellung sehr geringer Verschiedenheiten eignet sich an Stelle des gewöhnlichen, mit zunehmender Last ausgeführten Zerreiversuches die Bestimmung der viel empfindlicheren *Zerreißfestigkeit bei unveränderlicher Beanspruchung* (Kap. 12,5). Die Untersuchung nach diesem Verfahren wurde am gleichen Glasmaterial wie in Tabelle 11 für ungetrocknete Sommerluft und für destilliertes Wasser ausgeführt (104); Tabelle 12 zeigt die erwarteten Verschiedenheiten.

Tabelle 12. Mittlere Zerreißfestigkeit Z^* und relative Spiegelgröße von gezogenen Rundstäben des Thüringer Geräteglases in Luft und in destilliertem Wasser bei zeitlich unveränderlichen Belastungen und Raumtemperatur. Kreisquerschnitte $1,40 \text{ mm}^2 \pm 3\%$.

Versuche in	Mittlere Zerreißfestigkeit Z^* in kg/mm^2	Mittlere relative Spiegelgrößen s/q in %	Mittlerer Neigungswinkel der Furchungsflächen	Anzahl der gemittelten Versuche
Luft . . .	$7,16 \pm 0,13$	$28,0 \pm 10,0$	$6,5^\circ \pm 2,2^\circ$	22
Wasser . .	$6,38 \pm 0,27$	$55,3 \pm 8,4$	$8,4^\circ \pm 5,7^\circ$	13

13. Einfluß der Vorgeschichte des Glases. [13,1] *Spannungsgehalt.* Bei rascher Abkühlung des viskosen Glases bleibt das Innere der Glasmasse gegen die schrumpfenden Oberflächenschichten etwas zurück, so daß in den letzteren zunächst *Zugspannungen* gebildet werden, während im Inneren *Druckspannungen* auftreten. Weitere Abkühlung führt zur Umkehrung der Spannungsverhältnisse: die oberflächennahen Schichten werden *druck*gespannt, das Innere erhält *Zugspannungen*. Höhe und Vorzeichen der inneren Spannungen sind also mit der Temperatur veränderlich. Die Spannungen können durch längere Erhitzung über die Erweichungstemperatur des Glases und anschließende langsame Abkühlung beseitigt werden.

Wir beschränken uns der Einfachheit halber wieder auf den Zugversuch an zylindrischen Glaskörpern. Wenn längs der Oberfläche Druckspannungen vorhanden sind, finden sich die größten Zugspannungen längs der Stabachse; bei zylindersymmetrisch-parabolischer Spannungsverteilung führt die Bedingung des Spannungsgleichgewichtes zur Gleichheit der absoluten Beträge J von größter Zug- und Druckspannung. Im Zugversuch wird dieser „Vorspannung“ eine gleichförmige äußere Zugspannung Z überlagert, so daß die Zugspannung an der Oberfläche $Z - J$, längs der Stabachse hingegen $Z + J$ beträgt. Es kommt nur darauf an, ob der Zerreißvorgang von einer Oberflächenkerbstelle ausgeht oder von einer inneren, längs der Stabachse befindlichen Kerbstelle (90), und in welchem Ausmaß die betreffenden Kerbzahlen verschie­den sind (47). Wenn die Kerbzahl der Oberflächenkerbstelle größer ist und das Kerbzahlverhltnis als bekannt angenommen wird, gibt eine elemen-

tare Rechnung jene optimale Vorspannung J_0 , für die das Zerreißen an der Oberfläche und im Glasinneren gleichzeitig beginnt (47). Die „technische“ Zerreißfestigkeit beträgt dann $Z^* - J_0$, wenn Z^* die Zerreißfestigkeit ohne Vorspannung ist. Die Verbesserung der Zugfestigkeit durch Vorspannung wird von der Technik mit Erfolg ausgeführt (90, 103); der Bruch vorgespannter Flachgläser ist erwartungsgemäß durch eine lebhaftete Beteiligung innerer Kerbstellen gekennzeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der Vorspannungen äußert sich in tiefen Temperaturen durch einen enormen Anstieg der Zerreißfestigkeit, der wegen der geringen Dicke der stark druckgespannten Oberflächenschicht aber auf sehr kleine Spiegelgrößen beschränkt bleiben muß. Solche Tieftemperatur-Festigkeitsanstiege, die eine Temperaturabhängigkeit der „Materialkurve“ vor-

täuschen (Kap. 12,4), sind tatsächlich beobachtet (64, 93); an den Glasstäben des Thüringer Geräteglases der Tabellen 3 und 5 konnten bei -190°C für relative Spiegelgrößen $s/q = 1\%$ Zerreißfestigkeiten von $24-29\text{ kg/mm}^2$ gefunden

werden, während im ungespannten Zustand eine Zerreißspannung von nur 11 kg/mm^2 vorhanden ist. — Bei hohen Temperaturen gelingt es unter Umständen, die Vorzeichenumkehr der Spannungen in der oberflächennahen Schicht durch eine charakteristische Veränderung der Gestalt der „Spiegel“-flächen sichtbar zu erhalten; wegen Begünsti-

gung der Bruchausbildung durch die Zugspannungen breitet sich der „Spiegel“ längs der Oberflächenschicht mit größerer Geschwindigkeit aus als in das Stabinnere (Abb. 31). Eine verwandte Erscheinung tritt auf, wenn die Temperatur bis auf wenige Grade an die Erweichungstemperatur heranrückt: An der Staboberfläche entstehen immer zahlreichere Riefen, die senkrecht zur Zugrichtung um den Stab herumlaufen (Abb. 32)

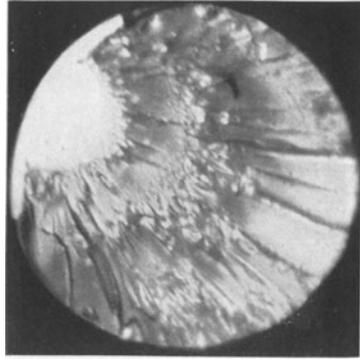


Abb. 31. Zerreißfläche eines Glasstabes bei 500°C (K. MENGELKOCH). Bevorzugte Spiegelausbreitung in einer zugspannungshaltigen Oberflächenschicht.

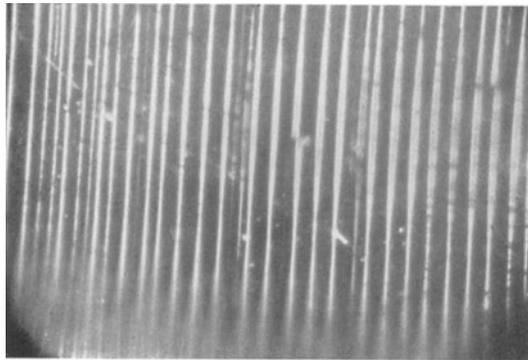


Abb. 32. Oberfläche eines bei 545°C zerrissenen Glasstabes mit Riefenbildung senkrecht zur Zugrichtung (10fache Vergrößerung). (K. MENGELKOCH.)

und deren Anzahl bis zu 70 je Millimeter gefunden wurde (93). Offenbar verdankt jede Riefe ihre Entstehung einer Kerbstelle mit besonders großer Kerbzahl, so daß dadurch ein Bild von der Verteilungsdichte solcher Stellen längs der Staboberfläche entsteht.

[13,2] *Herstellungsart.* Die Annahme einer „isotropen Inhomogenität“ der Gläser (Kap. 6,1) wird durch die makroskopische Isotropie der Glaseigenschaften nahegelegt und es besteht kein Zweifel daran, daß sie etwa in gut gekühlten optischen Gläsern weitgehend verwirklicht ist. Bei der Herstellung von Gläsern durch Ziehprozesse ist dagegen von vornherein eine bestimmte Richtung ausgezeichnet, so daß hier ein Einfluß auf die Kerbstellenverteilung möglich schien.

Zugversuche an Stäben aus gezogenem Plattenglas, die parallel und senkrecht zur Ziehrichtung geschnitten waren, haben einen derartigen Ein-

Tabelle 13. Einfluß bildsamer Verdrehungsverformung unterhalb des Erweichungspunktes auf die relative Häufigkeit verschiedener Spiegelgrößen im Zerreiβversuch. Bleiglas in Raumtemperatur bei konstanter Belastungsgeschwindigkeit.

Spiegelgröße in % des Stabquerschnitts	Un- verformt %	Wenig verformt bei 292° C %	Stark verformt bei 410° C %
1—10	52,8	65,7	70,1
10—20	15,8	27,7	19,1
20—30	18,9	4,4	9,0
30—40	9,3	—	—
40—50	—	1,1	—
50—60	—	1,1	1,8
60—70	3,2	—	—

fluß tatsächlich feststellen können (92). Es zeigte sich, daß senkrecht zur Ziehrichtung des Glases kleinere „Spiegel“ und größere Zerreiβwerte auftreten als parallel zur Ziehrichtung. Danach ist ganz allgemein anzunehmen, daß die *Kerbstellenverteilung in Gläsern von ihrer Herstellungsart abhängt* und daß eine gewisse „anisotrope Inhomogenität“ auch bei gezogenen Glasstäben vorhanden ist.

[13,3] *Mechanische Vorbehandlung.* Bei der Herstellung des Glases sind alle Formänderungen auf den *viskosen* Glaszustand beschränkt. Einen unmittelbaren Eingriff in die Kerbstelleneigenschaften des *spröden* Glases kann bildsame Verformung durch lang dauernde Beanspruchungen herbeiführen. Während beim Zerreiβversuch mit sehr geringer Versuchsgeschwindigkeit in Hochtemperatur (Tabelle 6) nur an der „primären“ Kerbstelle spannungsthermische Veränderungen unbedingt erforderlich sind, kann eine *bildsame Verformung der gesamten Glasmasse nur durch spannungsthermische Veränderungen an sehr zahlreichen Kerbstellen möglich* sein (Kap. 7,5).

Zur Überprüfung dieses Mechanismus der „Plastizität spröder Körper“ wurden Zugversuche an unverformten und an plastisch verdrehten Bleiglasstäbchen ausgeführt (110); als Indikator dienen wieder „Spiegel“-größe und Zerreiβfestigkeit. Tabelle 13 (47) zeigt mit der Verformung zunehmende *Verkleinerungen der Spiegelgrößen*; nach Tabelle 14 ist

überdies eine geringe Festigkeitszunahme angedeutet. Um die letztere sicherzustellen, wären Zerreißversuche unter konstanter Beanspruchung (Kap. 12,5) erforderlich. — Die gefundenen beträchtlichen Änderungen der Spiegelgrößen beweisen, daß die *bildsame Verformung tatsächlich mit Kerbstellenveränderungen verbunden ist.*

Tabelle 14. Zerreißfestigkeit unverdrehter und plastisch verdrehter spannungsfreier Bleiglasstäbchen in Zimmertemperatur.

Temperatur der plastischen Verdrehung in Centigraden	Verdrehungswinkel auf 6 cm Stäbchenlänge	Reduzierte Zerreißfestigkeit Z_0 in kg/mm^2 ($4 \leq 100 s/q \leq 40$)	Anzahl der gemittelten Versuche	Mittlere Spiegelfläche s/q aus sämtlichen einwandfreien Versuchen in %	Anzahl dieser Versuche	Mittlerer Neigungswinkel der Furchungsfläche
unverdreh	0°	$9,19 \pm 0,79$	25	$14,0 \pm 11,3$	29	14° 30'
$292^\circ \pm 9,5^\circ$	5° in 100 Std.	$9,45 \pm 0,93$	35	$8,9 \pm 5,1$	37	16° 40'
$410^\circ \pm 8^\circ$	12° in 5 Min.	$9,69 \pm 0,97$	43	$8,8 \pm 5,8$	48	16° 30'

14. Das Problem der Querschnittsabhängigkeit der „technischen“ Zerreißfestigkeit der Gläser. Die Zunahme der Zerreißfestigkeit mit abnehmendem Querschnitt ist an dünnen Glasfäden frühzeitig bemerkt (111), aber erst im Anschluß an GRIFFITH (17) eingehend untersucht worden (76, 83, 84, 85, 86, 102, 107, 112). Selenglas- und Kolophoniumfäden (82) verhalten sich ebenso wie die sonst ausschließlich geprüften Quarz- und Silikatglasfäden. Ein Bild von der gefundenen Abhängigkeit für geringe Fadendurchmesser gibt Abb. 33 (76). Bei sehr kleinen Durchmessern ($4 \cdot 10^{-4}$ cm) erreicht die Zerreißfestigkeit die Größenordnung der „molekularen“ Zerreißfestigkeit (Kap. 9). Der steile Abfall zu den gewöhnlichen „technischen“ Zerreißfestigkeiten ist bei etwa 100mal größeren Durchmessern beendet, doch tritt weiteres Absinken der Zerreißfestigkeit bis zu Durchmessern von über 4 mm auf (95).

Leider sind sämtliche Beobachtungen nur in Raumtemperatur sowie bei undefinierten Belastungsgeschwindigkeiten und Spannunggehalten angestellt; wenn die gesamten Versuchsdauern angenähert konstant blieben (102), was wohl für die Mehrzahl aller bisherigen Versuche zutreffen dürfte, dann bedeutet dies die Benutzung von *Belastungsgeschwindigkeiten, die maximal im Verhältnisse 1 : 10⁶ verschieden* waren! Auch über die Beschaffenheit der Reißflächen vermißt man nahezu in allen Arbeiten nähere Angaben; die in Kap. 11 beschriebenen Eigenschaften der Bruchflächen sind nur für $q > 0,1$ mm sichergestellt (95, 96). Dadurch ist hier (95) ein etwaiger Einfluß der „Spiegel“größen der Beurteilung zugänglich. Wegen der flächenhaft-kreisförmigen Ausbreitung der Bruchvorgänge (Kap. 6,4; 11) kann man hierzu von Versuchsergebnissen mit gleichen *absoluten* „Spiegel“flächen bestimmter Größe ausgehen. Eine umfassendere Ausschaltung des Einflusses verschiedener Versuchsgeschwindigkeiten erlauben die gesamten „Material“kurven, bzw. die ihre geradlinigen Teile repräsentierenden „reduzierten Zerreifestig-

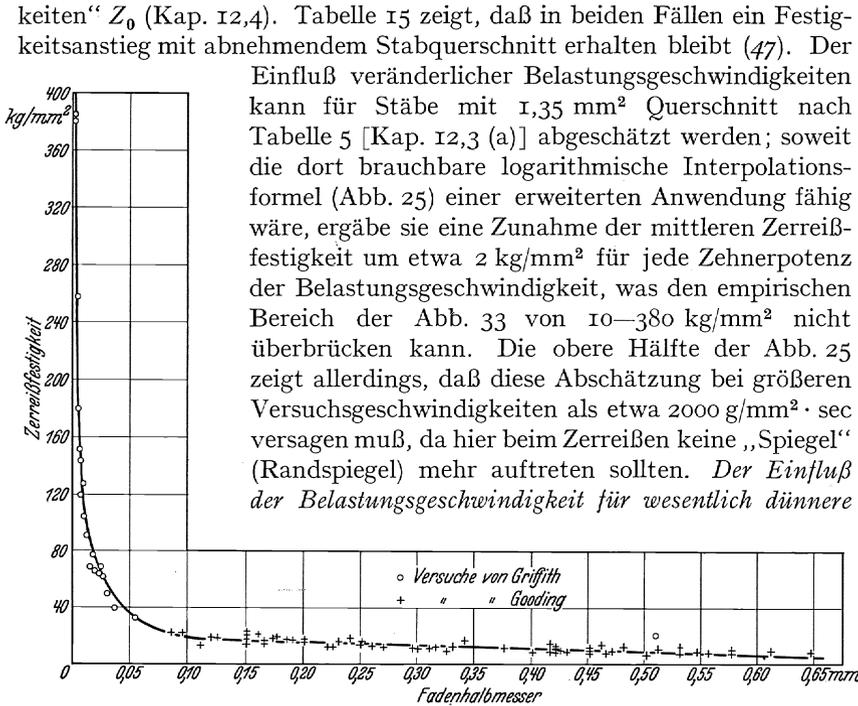


Abb. 33. Zusammenhang zwischen Zerreißfestigkeit und Fadenhalbmesser für sehr dünne Glasfäden. (E. J. GOODING.)

Fäden und Zerreißen ohne „Spiegel“bildung muß also offenbleiben; nach dem Verhalten der dickeren Stäbe ist aber schwerlich anzunehmen, daß ihm für die Festigkeitszunahme bei kleineren Querschnitten die allein entscheidende Rolle zukommt.

Tabelle 15. Querschnittsabhängigkeit der „reduzierten Zerreißfestigkeit“ Z_0 sowie der gewöhnlichen Zerreißfestigkeit Z eines festgehaltenen Bereiches kleiner absoluter Spiegelgrößen s für zwei verschiedene Glassorten. Gezogene, feuerpolierte Stäbe, Raumtemperatur, konstante Lastzunahmegeschwindigkeit. Die Anzahl der für Z_0 gemittelten Versuche ist in () beigefügt.

q (mm ²)	Schott 21282		Thüringer Geräteglas von Gundelach	
	Z_0 (kg/mm ²), $0,05 \leq s/q \leq 0,40$	Z (kg/mm ²), $0,015 \leq s \leq 0,035 \text{ mm}^2$	Z_0 (kg/mm ²), $0,05 \leq s/q \leq 0,40$	Z (kg/mm ²), $0,015 \leq s \leq 0,035 \text{ mm}^2$
0,30—0,65	16,31 ± 0,39 (3)	15,96	20,02 ± 1,67 (8)	18,27
0,65—1,00	14,71 ± 1,19 (5)	—	16,17 ± 0,84 (9)	16,26
1,00—1,50	12,66 ± 0,99 (8)	14,92	14,47 ± 0,75 (7)	15,13
1,50—2,00	12,55 ± 0,65 (6)	13,40	14,02 ± 0,54 (5)	14,14
2,00—3,00	12,40 ± 0,90 (8)	13,23	12,69 ± 0,82 (9)	13,15
3,00—4,00	11,67 ± 0,21 (4)	—	11,42 ± 0,29 (8)	—

Die vorliegenden Messungsergebnisse an dünnen Glasfäden zeigen eine desto größere Streuung, je kleiner die Fadenquerschnitte sind (17, 82, 86, 102). Die *untere Grenze des Streubereiches der Zerreißfestigkeiten entspricht etwa den gewöhnlichen Zerreißfestigkeiten dicker Stäbe*, die Höchstwerte werden durch eine Parabel von der Form

$$Z_{\max}^* = a + b/r \quad (32)$$

begrenzt, worin r den Fadenhalbmesser bezeichnet (17, 82, 84, 85, 86, 102, 107). Die *maximale Zerreilast L_{\max}^* ist offenbar von Querschnitt q und Stabumfang u linear-homogen abhängig:*

$$L_{\max}^* = A \cdot q + B \cdot u. \quad (33)$$

Verschiedene dafür bisher vorgeschlagene Deutungen sind entweder noch nicht voll befriedigend (17) oder unhaltbar (83); wir beschränken uns auf die ersteren.

Die von GRIFFITH (17) versuchte Annahme einer *Oberflächenschicht von abnorm gesteigerter Festigkeit* dürfte in dieser unmittelbarsten Form nicht zutreffen, da durch Abätzen der Oberflächenschicht keine Festigkeitsabnahmen bewirkt werden, sondern vergrößerte Festigkeitswerte angegeben werden, wie sie bei Fäden mit kleineren Durchmessern von vornherein auftreten (86). Eine Nachprüfung und Erweiterung dieser Versuche wäre sehr wünschenswert, um über die Berechtigung einer anderen Fassung des GRIFFITHSchen Vorschlages Aufschluß zu erhalten. Diese bestnde in der Annahme, daß die untersuchten Glasfäden von ihrer Herstellung her einen merklichen, *vom Fadendurchmesser abhängigen Spannungsgehalt* besitzen. Nach Kap. 13,6 ist der festigkeitssteigernde Einfluß von druckgespannten Oberflächenschichten an dickeren Stäben leicht nachweisbar. Da dann im Stabinneren Zugspannungen vorhanden sind, bewirkt Abtragung der Oberflächenschicht nur eine Neuverteilung der inneren Spannungen, wobei wieder eine druckgespannte Außenschicht gebildet wird. Rührt die Festigkeitssteigerung von inneren Spannungen her, dann kann sie durch Abätzen einer Oberflächenschicht also nicht beseitigt werden. Dies und die festigkeitserhhende Wirkung des geringeren Stabquerschnittes durch Steigerung der Belastungsgeschwindigkeit könnte das beobachtete Festigkeitsverhalten abgetzter dünner Fäden wiedergeben. Eine weitere Folgerung daraus wäre, daß die hohen Fadenfestigkeiten durch entspannende Wärmebehandlung eine bedeutende Verminderung erfahren sollten. Dies ist an Quarzglasfden tatsächlich beobachtet (102), wo die Zerreißfestigkeit nach längerem Tempern in Hochtemperatur auf ein Fünftel bis ein Zehntel ihres Anfangswertes absinkt, d. h. auf die Größenordnung der Zerreißfestigkeit von dickeren Stäben. In die gleiche Richtung weist eine weniger weitgehende, *spontane Festigkeitsabnahme der Fäden* durch fortschreitende „Alterung“ (102), ähnlich wie bei den unstabilen „ultrafesten“ Quarz- und Glasfäden (17) (Kap. 9), denen die dünnsten untersuchten Quarzfden ($2r \geq 1,5 \mu$) auch bezüglich ihrer Festigkeitswerte ($\leq 900 \text{ kg/mm}^2$) (102)

nahestehen. Indessen ist auch eine örtliche Zerstörung des Glaszustandes durch Kristallisation als Ursache der Temper- und Alterungseffekte vermutet worden (102).

Da GRIFFITH angenommen hatte, daß die niedrige „technische“ Zerreißfestigkeit groerer Körper auf *einzelne* festigkeitserniedrigende *Oberflächenrisse* mit einer Tiefe von der Groenordnung 10^{-4} cm zurückzuführen sei (Kap. 12,1), hat er darauf hingewiesen (17), daß derartige Risse für die dünnsten Fäden ($2r \sim 10^{-4}$ cm) als unwahrscheinlich auszuschließen seien und daß *der Festigkeitsanstieg bei abnehmendem Querschnitt* auch *auf abnehmende Ritiefen zurückgeführt werden könne*. Wie sich jedoch gezeigt hat, sind die rechnungsmäßigen Ritiefen für das spannungsthermische Zerreißen nur „*wirksame*“ Kerbstellenabmessungen (Kap. 12,3) und deshalb groer als die ursprünglichen Ritiefen, namentlich wegen der Abhängigkeit der Zerreißspannung von einer Mehrzahl von Kerbstellen (Kap. 12,5). Auch muß wegen des vorhin erörterten Einflusses der Belastungsgeschwindigkeit mit einer starken Verringerung der „*wirksamen*“ Kerbstiefen bei abnehmendem Fadenquerschnitt gerechnet werden. Nach den Ergebnissen der Tabelle 15 kann dies zur Deutung des tatsächlichen Festigkeitsanstieges aber auf keinen Fall ausreichen. Da ferner die obere Grenze $5 \cdot 10^{-5}$ cm für den mittleren Kerbstellenabstand in bedrohlicher Nähe der kleinsten Fadendurchmesser ($\sim 10^{-4}$ cm) gelegen ist, wird der Schluß unausweichlich, daß *die Kerbstellenverteilung und -beschaffenheit mit abnehmendem Fadenquerschnitt sich so verändern, daß immer geringere Kerbwirkungen auftreten, die schließlich überhaupt verschwinden müssen, damit die beobachtete Annäherung an die „molekulare“ Zerreißfestigkeit zustande kommt*. Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit dafür konnte aus (32) oder (33) bisher nicht entnommen werden. Man überzeugt sich leicht, daß auch die Beziehung (16a) bzw. (21a) zwischen Einzelkerbstelle und technischer Zerreißspannung (Kap. 5) hierzu keine geeignete Handhabe bietet. Durch den Nachweis einer Anisotropie der Kerbstellenverteilung infolge des Ziehvorganges (Kap. 13,2) wird vielmehr die Erwartung nahegelegt, daß zur Ableitung von (32) eine gesicherte *Theorie der Kerbstellenbildung* unumgänglich sein dürfte (Kap. 16).

Nach den vorstehenden Betrachtungen *muß die Querschnittsabhängigkeit der technischen Zerreißfestigkeit fehlen, wenn Kerbstellenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit und Belastungsgeschwindigkeit konstant gehalten werden*. Diese Bedingungen konnten an geschliffenen und mechanisch polierten Stäben eines optischen Glases verwirklicht werden (115); wegen der unvermeidlichen rechteckigen bzw. quadratischen Querschnittsform mußte dabei eine große Streuung der Zerreiwerte (Kap. 12,6) in Kauf genommen werden. Der gleichen Oberflächenbehandlung gemäß waren in überwiegender Menge gleichartige Kerbstellen anzunehmen, was durch die grote Häufigkeit der gleichen *absoluten* Spiegelgroen bei allen untersuchten Querschnitten (um $0,2 \text{ mm}^2$) bestätigt wurde. Zur Sicherung

der Konstanz der wirksamen Oberflächenkerben waren die Versuche mit diesen übereinstimmenden *absoluten* Spiegelgrößen auszuwählen. Die Ergebnisse der Tabelle 16 ergeben eine Bestätigung der theoretischen Erwartungen: *für die häufigsten absoluten Spiegelgrößen ist die mittlere*

Tabelle 16. Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von nichtgezogenem, geschliffenem und mechanisch poliertem Schott-Glas 21282 für die häufigsten absoluten Spiegelgrößen s sowie für alle Spiegelgrößen in Raumtemperatur.

Querschnitt q in mm^2	Mittlere Zerreißfestigkeiten Z in kg/mm^2		
	$0,075 \leq s \leq 0,300$	$0,150 \leq s \leq 0,225$	alle s
0,25	$8,02 \pm 1,78$ (62)	$7,88 \pm 1,56$ (26)	$8,16 \pm 1,48$ (66)
0,64	$8,37 \pm 0,98$ (25)	$8,42 \pm 0,90$ (9)	$7,23 \pm 1,60$ (63)
1,44	$8,46 \pm 1,06$ (24)	$8,17 \pm 0,85$ (10)	$7,05 \pm 2,34$ (63)
4,00	$8,23 \pm 1,45$ (22)	$8,55 \pm 1,37$ (12)	$6,69 \pm 2,03$ (60)

Zerreißfestigkeit von der im Verhältnis 1 : 16 geänderten Querschnittsgröße unabhängig. Warum die über sämtliche Versuche gemittelten Zerreißfestigkeiten mit abnehmendem Querschnitt ansteigen, kann *hier* ohne weiteres analysiert werden: es zeigt sich, daß bei den größeren Querschnitten bzw. größeren Seitenflächen in zunehmender Menge größere absolute Spiegelflächen, d. h. größere Kerbstellen, hinzukommen, deren niedrigere technische Zerreißspannungen das Gesamtmittel in steigendem Maße herabdrücken. Hier ist demnach verwirklicht, daß bei größeren Krperabmessungen auch größere Oberflächenkerben möglich sind.

Die Tragweite der Innehaltung *konstanter Belastungsgeschwindigkeiten* je Querschnittseinheit erhellt aus einer umfangreichen Versuchsreihe von HOLLAND und TURNER (80) ber die Biegungsfestigkeit geschliffener und mechanisch polierter Vierkantstbchen eines Plattenglases in Abhängigkeit von der Probenbreite bei ungeänderter Plattendicke, wo offenbar nur die *Geschwindigkeit der Laststeigerung ungeändert* war. HOLLAND und TURNER glaubten ihre Ergebnisse im Sinne von (32) darstellen zu müssen, wofür der verhältnismäßig geringe untersuchte Querschnitts- bzw. Breitenbereich keine zwingende Rechtfertigung bietet. Es zeigte sich, daß mindestens ebensogut die vom Einfluß veränderter Belastungsgeschwindigkeit geforderte logarithmische Darstellung [Kap. 12,3 (a)] möglich ist und dabei die Größenordnung des Effektes bestätigt, die an Zugversuchen mit festgehaltenem Stabquerschnitt, jedoch absichtlich veränderter Belastungsgeschwindigkeit gefunden wurde (Tabelle 5, Abb. 25) (64). Eine zweite Versuchsreihe an gleichartigen Stäben, deren Schnittflächen nachträglich feuerpoliert worden waren, läßt die logarithmische Darstellung gleichfalls zu und unterscheidet sich von der ersteren nur durch einen dreimal größeren Geschwindigkeitseffekt (2,44 bzw. 7,40 kg/mm^2 Festigkeitszunahme je Zehnerpotenz Belastungsgeschwindigkeit). — Es besteht somit auch bei den besprochenen Biegungs-

versuchen kein Grund zu der Annahme, daß bei gleichartiger Kerbstellen- und Oberflächenbeschaffenheit sowie konstanter Belastungsgeschwindigkeit eine Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit möglich wäre.

15. **Andere Beanspruchungsarten.** Bisher sind mit geringen Ausnahmen (Kap. 11,3; 12,3; 14) nur Ergebnisse über die *Zugfestigkeit* von Gläsern besprochen worden. Sie ist die übersichtlichste und am ausführlichsten untersuchte Festigkeitsgrenze. Am nächsten steht ihr die *Biegungsfestigkeit* (70, 75, 79, 80, 94, 100, 103), die sich im wesentlichen auf die Zugfestigkeit zurückführen läßt und in der gleichen Art wie die letztere von der chemischen Zusammensetzung der Gläser abhängt (5, 75). Eine genauere Untersuchung der Beziehungen beider (70, 75) unter Berücksichtigung des spannungsthermischen Charakters der Bruchvorgänge bei gewöhnlichen Temperaturen steht noch aus. Die Bruchbeschaffenheit ist in beiden Fällen sehr ähnlich (Abb. 22 und 23); wegen der Ungleichförmigkeit der äußeren Spannungsverteilung treten jedoch bei großen „Spiegel“flächen keine kreisförmigen Begrenzungen mehr auf. Die Ungleichförmigkeit der äußeren Beanspruchung bringt noch weitere interessante Besonderheiten mit sich. Sie konzentriert die größten äußeren Zugspannungen auf bestimmte Orte an der Zugseite, bzw. der stärkst gespannten Faser des Biegungskörpers ohne Rücksicht auf die (unbekannte) Lage des kerbwirksamsten Oberflächenrisses, so daß Bruchquerschnitt und makroskopisch stärkst gespannter Querschnitt im allgemeinen nicht zusammenfallen (80). Ferner muß nach den Überlegungen von Kap. 6,4 erwartet werden, daß eine Gabelung der Bruchflächen (Abb. 22 und 23) desto leichter vorkommt, je höher die Biegungsfestigkeit, was vorliegende Versuche tatsächlich bestätigen (80). Endlich ist auch bestätigt worden, daß die Höhe der Biegungsfestigkeit nur vom Oberflächenzustand der Zugseite des Biegungsstabes abhängt, aber nicht von jenem der Druckseite (80, 94).

Die Bestimmung der *Torsionsfestigkeit* von Gläsern (70, 87) ist theoretisch von Interesse als Ersatz für Angaben über ihre *Schubfestigkeit*. Bei Verursachung durch Einzelkerbstellen sollten Zug- und Schubfestigkeit nach Kap. 6,2 für homogene Körper miteinander zusammenfallen. Die empirischen Zug- und Torsionsfestigkeiten zeigen diese Erwartung mit einiger Annäherung erfüllt (70).

Die *Druckfestigkeit* sollte für homogene Körper mit Einzelkerbstelle nach Kap. 6,2 *achtmal größer* sein als die Zugfestigkeit (18). Alle vorliegenden Ergebnisse (72, 75, 77, 89, 114) stimmen darin überein, daß die Druckfestigkeit bedeutend größer ist; der empirische Verhältnissfaktor ist 9—25 (5, 75), bei Hochdruckbeanspruchung fand BRIDGMAN gelegentlich sogar 50 (69). Die Theorie der Einzelkerbstelle wird also nur qualitativ bestätigt und auch bezüglich der Bruchflächenbeschaffenheit gilt nur, daß diese anders ist als beim Zugbruch. Während die Theorie der Einzelkerbstelle querliegende Bruchflächen erwartet (Kap. 6,2), führt der wirkliche störungsfreie Druckversuch stets zu einer *Explosion des Druckkörpers* in eine sehr große Anzahl von vielfach pulverfeinen Teilkörpern. Nach den wenigen darüber vorliegenden zahlenmäßigen Angaben (77) muß die neugeschaffene Gesamtoberfläche weit über 100mal größer sein als die eines querliegenden Bruchflächenpaares, was auf vielfache Verzweigung der Bruchfläche unter *Mitwirkung zahlreicher innerer Kerbstellen des Glases* schließen läßt. Ein Einfluß verschiedener Probenabmessungen (72, 77, 114) auf die Druckfestigkeit ist unsicher. Der Ort des Bruchbeginnes ist für den Druckversuch bisher unbekannt, ebenso der Umfang einer Mitwirkung spannungsthermischer Vorgänge; einen Hinweis auf Erscheinungen der letzteren Art liefert die Beobachtung, daß kugelförmige Glasgefäße längere Zeit nach Entlastung von

extremen hydrostatischen Außendruckten spontan zu Bruch gehen können (69). Daß innere Spannungen die Druckfestigkeit herabsetzen (75), kann ähnlich wie der gegenteilige Effekt bei der Zugfestigkeit (Kap. 13,1) leicht verstanden werden; die Höhe der Druckspannungen in Oberflächenschichten zur Steigerung der Zugfestigkeit durch „Vorspannung“ (90, 103) (Kap. 13,1) wird durch die Druckfestigkeit begrenzt (47). — Daß der Einfluß verschiedener glasbildender Oxyde auf die Zug- und Druckfestigkeit der Silikatgläser deutlich entgegengesetzt ist (75), hängt wohl mit der Verschiedenheit der beiderseitigen Bruchvorgänge zusammen und bedarf jedenfalls genauerer Aufklärung.

Von den zahlreichen Arten ungleichförmiger Bruchbeanspruchungen sei hier nur noch auf die *Kugeldruckfestigkeit* hingewiesen, die mit der H. HERTZschen Theorie der Berührung elastischer Körper und den Versuchen von AUERBACH zur Ermittlung „absoluter“ Härtemaße (81) nahe zusammenhängt. Der Ort des Bruchbeginnes liegt bei einer in wechselndem Abstände außerhalb der HERTZschen „Druckfläche“ gelegenen Oberflächenkerbstelle des Glases (81, 98), in der Nachbarschaft der größten Zugspannungen an der Oberfläche der gedrückten Platte. Die größten Zugspannungen in der Platte verlaufen senkrecht zur konusförmigen Hälfte einer hyperbelartig gekrümmten Drehfläche mit der Druckrichtung als Drehachse (74), und einer ähnlichen Fläche (108) folgt auch der weitere Bruchverlauf (91, 98). Da die Spannungsverteilung durch den symmetrischen Bruchfortschritt nicht wesentlich abgeändert wird, hat man hier ein besonders charakteristisches Beispiel dafür, daß der von einer individuellen Kerbstelle startende Bruchvorgang sich senkrecht zur jeweiligen größten Zugspannung fortpflanzt. Das innerhalb der konischen Bruchfläche befindliche gedrückte Glasstück erfährt eine plastische Stauchung (91, 101), die durch ihre geringe Entstehungsdauer besonders bemerkenswert ist und auf den spannungsthermischen Charakter des Vorganges hinweist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei den besprochenen Bruchbeanspruchungsarten grundsätzlich die gleichen Züge gefunden werden wie beim Zerreißvorgang und daß auch hier der Schluß auf eine grundsätzliche Inhomogenität des spröden Glaszustandes notwendig bleibt.

16. Zur Natur des spröden Glaszustandes. Die Gesamtheit der Festigkeitseigenschaften zeigt somit, daß *das spröde Glas als grundsätzlich inhomogener Körper aufzufassen* ist (Kap. 11—15). Über seine *Kerbstellen* sind folgende Aussagen möglich geworden:

(a) Ihr mittlerer Abstand beträgt höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ cm (Kap. 11,1).

(b) Die Kerbstellendichte in massiven Glaskörpern ist „groß“ (Kap. 6,1), weil mit einer gegenseitigen Beeinflussung der Spannungshöfe benachbarter Kerbstellen zu rechnen ist (Kap. 12,5), so daß als untere Grenze ihrer mittleren Abmessungen $5 \cdot 10^{-6}$ cm anzusetzen ist.

(c) Die Kerbstellenverteilung ist im allgemeinen quasi-isotrop, kann aber durch Richtungseinflüsse vor dem Übergang zum spröden Zustand auch anisotrop gemacht (Kap. 13,1; 13,2) und durch bildsame Verformung im spröden Zustand beeinflußt werden (Kap. 13,3).

(d) In gezogenen Fäden von rund 10^{-4} cm Durchmesser treten praktisch keine Kerbstellen mehr auf (Kap. 14).

(e) Bei besonderer Vorbehandlung kann der „ultrafeste“ Zustand (d) auch noch für dickere Fäden erhalten werden, doch sind die kerbstellenarmen Glaszustände instabil (Kap. 9, 14).

Die Kleinheit und Regellosigkeit der Anordnung bedingen, daß die *Kerbstellen nicht direkt sichtbar* sind. Ihr Vorhandensein ist auf optischem Wege jedoch durch ihren hohen Beitrag zur Lichtzerstreuung indirekt nachweisbar, der z. B. Quarzglas gegenüber kristallisiertem Quarz auszeichnet. Weitere Eigenschaften des spröden Glases, die nur auf Grund zahlreicher innerer Oberflächen verständlich werden, sind das Ionenleitvermögen sowie photochemische Eigenschaften. Die Ionenleitfähigkeit von glasigem Natriumsilikat ist bedeutend größer als jene des kristallisierten Silikats; auch die Gleichstrom„anomalien“ der Gläser zwischen löslichen Elektrodenstoffen können nur durch Ionenwanderung längs eines inneren Spaltensystems zustande kommen. Endlich zeigt die stärkere Färbbarkeit von Quarzglas mit Röntgenlicht, daß hier bedeutend mehr innere Oberflächen als im Quarzkristall vorhanden sind.

Der Verlust der Sprödigkeit der Gläser im Erweichungsgebiet bedeutet vom Standpunkt der Festigkeitseigenschaften, daß hier nach Durchschreitung eines schmalen Temperaturintervalls keine Kerbstellen mehr wirksam sind. Die Herstellbarkeit spröder Glasfäden ohne merkliche Kerbstellenwirkungen durch geeignete Wärmebehandlung besagt, daß im viskosen Glase im allgemeinen auch keine Kerbstellen vorhanden sind. *Die normale Entstehung der Kerbstellen muß also mit der Unterschreitung des Erweichungsgebietes verbunden sein* (5, 49) und — wegen der Labilität der ultrafesten Zustände — durch geeignete Maßnahmen verzögert werden können. Für eine Tragweite des Eigenvolumens der Kerbstellenhohlräume spricht, daß GRIFFITH beim spontanen Übergang des Glases aus dem ultrafesten in den gewöhnlichen Zustand Längenzunahmen festgestellt hat (17). Eine teilweise Verminderung solcher Hohlräume ist anzunehmen, wenn Glas unter hohen Drucken mit übernormalen Dichten erstarrt.

Um die *Ursachen der Kerbstellenbildung* feststellen zu können, betrachten wir die *Molekularstruktur des Glaszustandes*. Als unterkühlte Flüssigkeit sollte das viskose Glas eine regellose Molekularanordnung besitzen, die nach ZACHARIASEN und WARREN im spröden Glaszustand als *unregelmäßige Netzwerkstruktur* erhalten bleibt. Die Notwendigkeit eines derartigen Aufbaues kann unabhängig von Röntgeninterferenzuntersuchungen auch aus dem Fehlen von Elektronenwanderungsvorgängen sowie der für den Kristallzustand charakteristischen Phosphoreszenzeigenschaften erschlossen werden. Nehmen wir diese Feststellungen als gesichert an, so bedeutet dies zunächst das Bestehen *inhomogener Molekularanordnungen* sowohl im spröden wie im viskosen Glas.

Die Abkühlung des kerbstellenfreien viskosen Glases erfordert demnach die *thermische Zusammenziehung eines inhomogenen Molekularsystems*, das in den einfachsten Fällen aus gleichartigen Bausteinen zusammengesetzt ist. Aus dem nichtlinearen Charakter der Kohäsionskräfte folgt die Unmöglichkeit einer Volumenverringering bei geo-

metrisch ähnlich bleibender Molekularanordnung. Wenn der Wärmeinhalt des Systems soweit abgenommen hat, daß eine fortlaufende Neuordnung der Bausteine in den verfügbaren Versuchszeiten nicht mehr möglich ist, müssen zwischen den dichtesten Molekularanhäufungen Zugspannungen auftreten, die schließlich eine örtliche Trennung von Molekularbindungen herbeiführen mögen. *Die Entstehung der Kerbstellen wird damit auf die Bildung von Schrumpfrissen zurückgeführt, die beim Erreichen einer bestimmten Größenordnung der Viskosität vor sich gehen sollte.* In der Tat ist das *Erweichungsgebiet der Gläser beliebiger chemischer Zusammensetzung empirisch durch eine universelle Viskositätsgrößenordnung gekennzeichnet.*

Die vorstehenden Betrachtungen können als Skizze einer *Theorie des Überganges vom viskosen in den spröden Glaszustand* aufgefaßt werden, die naturgemäß einer rechnerischen Vertiefung bedarf durch Ableitung der kritischen Viskositätsgrößenordnung aus den Molekulareigenschaften. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf den Hinweis, daß die Erfahrungstatsachen über das Verhalten der physikalischen Eigenschaften der Gläser im Erweichungsgebiete mit dieser Theorie ohne weiteres vereinbar sind. Man erhält aus ihr ganz allgemein die Stetigkeit der physikalischen Eigenschaftsmaße und die verhältnismäßig rasche (quasi „unstetige“) Änderung ihrer Temperaturkoeffizienten. Die Annahme eines scharfen Übergangspunktes („Transformationspunkt“) ist mit der Theorie unvereinbar, wie wohl mit jeder Theorie, die an eine inhomogene Molekularanordnung sowohl im viskosen als auch im spröden Glaszustand anknüpft. Das Erweichungsgebiet sollte vielmehr ein Temperaturintervall darstellen, das mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit nach tieferen Temperaturen verschoben werden kann. Derartige Erscheinungen konnten in den letzten Jahren sichergestellt werden für die Viskosität von LILLIE, für das elektrische Leitungsvermögen von THOMAS und HÄNLEIN, für die Wärmeausdehnung von EBERT.

Die dargelegte Auffassung von der Natur des Überganges vom viskosen zum spröden Glaszustand führt ohne jeden Zwang zur *Inhomogenität des spröden Glaszustandes*. Die Zurückführung der Kerbstellenbildung auf die grundsätzliche Ungleichförmigkeit der Molekularanordnung des viskosen Zustandes ist ebenso zwanglos vereinbar mit der aus den Festigkeitseigenschaften gefolgerten Kleinheit der Kerbstellenabmessungen ($\sim 10^{-5}$ cm) und der großen Kerbstellendichte. Es ist zu hoffen, daß in Bälde auch eine quantitative Begründung dieser Eigenschaften des spröden Glases ermöglicht werden wird. Als Vorzug der neuen Auffassung des Sprödigkeitsbeginnes sei ferner hervorgehoben, daß sie von speziellen chemisch-physikalischen Voraussetzungen (Assoziation, Solvation) unabhängig bleibt, die eine Anwendung auf elementare Stoffe erschweren würden; den für eine metastabile Unterkühlbarkeit des flüssigen Zustandes erforderlichen besonderen Molekulareigenschaften der glasbildenden Stoffe scheint somit keine andere Rolle zukommen

zu müssen als jene, die sie bereits dem Verständnis des *viskosen* Glaszustandes unentbehrlich macht.

Anhang.

Festigkeitseigenschaften von Kristallen.

Während ein beliebiges Glas bezüglich der Festigkeitseigenschaften als Vertreter aller glasigen Stoffe gelten kann, liegen bei der weit umfangreicheren Körperklasse der kristallisierten Stoffe viel verwickeltere Bedingungen vor, die nicht nur mit den Verschiedenheiten der Kristallsymmetrien zusammenhängen. Festigkeitsbestimmungen an ausgesprochen *spröden Kristallen* liegen erst in geringer Zahl vor (5) und von den in Tieftemperatur spröde werdenden Stoffen ist nur das Steinsalz genauer untersucht (6, 46, 139). Bei dieser Sachlage wäre es unangebracht, dem jetzigen unfertigen Stand der Festigkeitseigenschaften spröder Kristalle hier eine ähnlich weitgehende Darstellung zu widmen, wie sie für die Gläser gegeben worden ist. Die kristallisierten Stoffe sollen im folgenden daher nur anhangsweise besprochen werden, um die bei ihnen erkennbar gewordenen Hauptfragen herauszustellen.

17. Kerbstellenverteilung in Einkristallen. [17,1] *Eigenschaften von Kristallbaufehlern.* Die Kerbstellen der Kristalle sind als Fehlstellen ihres Gitterbaues aufzufassen (Kap. 1) und der Untersuchung in vielen Fällen direkt zugänglich. Vor allem kennt man wenigstens ihren Grundzügen nach die Ursachen für die Bildung von Kristallbaufehlern. Man unterscheidet „primäre“, beim Kristallwachstum auftretende Baufehler, sowie „sekundäre“ Fehlstellen, die erst im fertigen Kristall gebildet werden und meist aus „primären“ Baufehlern hervorgehen (6, 46, 139). Im wesentlichen können alle Arten von Fehlstellen zurückgeführt werden auf *Lückenbildung im Kristallgitter* oder auf *Einschluß gitterfremder Stoffe* in molekularer oder gröber disperser Verteilungsform; wenn die Umgebung der Fehlstelle überdies durch *Abweichungen von der regelmäßigen Gitterorientierung* gekennzeichnet ist, kann es fraglich werden, ob ein aus einem einzigen Keim entstandener Einkristall vorliegt oder ein „Mosaikkristall“. Aus energetischen Gründen sind *geringfügige Orientierungsstörungen bevorzugt*, so daß auch Gebilde mit solchen „Baufehlern“ noch als „Einkristalle“ gelten und auch hier als solche betrachtet werden sollen.

Wegen des tangentiellen Flächenwachstums der Kristalle zeigen die „primären“ Baufehler eine „statistische Ordnung“ *parallel zu den Ebenen geringster Wachstumsgeschwindigkeit*, wofür zahlreiche experimentelle Belege an allen möglichen Stoffarten vorhanden sind (6). Aus energetischen Gründen stimmen diese Ebenen im allgemeinen mit den *Ebenen geringster spezifischer Oberflächenenergien* überein (6). Die statistische Ordnung längs derartiger Ebenen trifft auch für eine Reihe von sekundären Baufehlerarten zu. Daneben gibt es aber auch größere Fehl-

stellen, wie gerade oder gekrümmte Rißhohlräume im Kristallinneren, die zumeist keine bestimmte Orientierung in bezug auf das Kristallgitter erkennen lassen. Solche Risse können in Salzkristallen durch färbende Elektronenanlagerung oder photochemische Vorgänge im Mikroskop bzw. Ultramikroskop sichtbar gemacht werden. Abb. 34 zeigt die auf solchem Wege erkennbaren Verschiedenheiten der unsichtbaren *inneren Spaltensysteme* von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft (129). Die *größten Spalten* erreichen eine *Länge von 0,001 cm*, doch ist erkennbar, daß Spalten oftmals untereinander zusammenhängen.

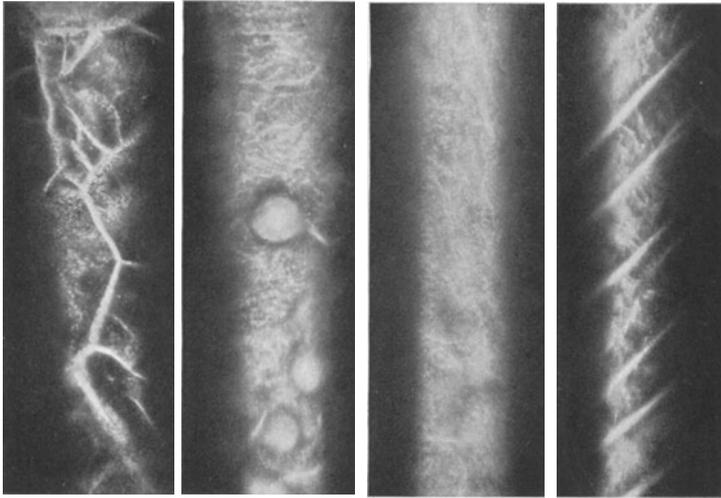


Abb. 34. TYNDALL-Kegel mit Natriumdampf gefärbter Steinsalzkristalle verschiedener Herkunft (E. REXER). Das innere Spaltensystem ist für jede Kristallart von charakteristischer Beschaffenheit.

Die räumliche Dichte solcher grober „Kerbstellen“ ist ersichtlich (Abb. 34) von der Herkunft bzw. Vorgeschichte des Kristallmaterials stark abhängig; sie kann ferner durch mechanische oder Wärmebehandlung in erheblichem Maße verändert werden (128, 129). Die *Kerbstellendichte* „primärer“ *Baufehler* hängt für reine Kristalle von den Gitterkräften ab (6, 138). Bei Kristallen mit atomdispersem Fremdstoffgehalt ist die Dichte dieser feinen Kerbstellen im wesentlichen durch die Fremdstoffkonzentration bestimmt, so daß man durch Untersuchungen an Kristallen mit steigenden Mengen eingebauter Fremdstoffe die *willkürliche Änderung der Kerbstellendichte* in die Hand bekommt. — Die wirklichen Kristalle sind nach diesen und allen sonstigen Ergebnissen an ihren „strukturempfindlichen“ Eigenschaften (6) *inhomogene Körper mit „anisotroper Inhomogenität“*.

Von besonderer Wichtigkeit für die Festigkeitseigenschaften *spröder* Kristalle ist ihr *Oberflächenzustand*. Da natürliche Wachstumsflächen an Versuchskörpern kaum jemals zur Verfügung stehen, ist es erfahrungs-

gemäß der günstigste Fall, wenn die Versuchskörper ausschließlich von unbearbeiteten *Spaltflächen* begrenzt sind, was jedoch nur bei bestimmten Kristallarten verwirklicht werden kann. Die in Abb. 34 benutzte Methode der Sichtbarmachung zeigt hierbei *keine* Vermehrung oder Vergrößerung des *mikroskopisch* auflösbaren Spaltensystems der Oberflächenschichten. — Alle Verfahren, bei denen die herzustellende Oberfläche mit einem Bearbeitungswerkzeug in Berührung kommt, liefern erfahrungsgemäß größere Oberflächenstörungen; Abschmelzen, Ablösen oder Abätzen solcher Flächen geben veränderte Oberflächenschichten, ohne eine beliebig weitgehende Glättung herbeizuführen.

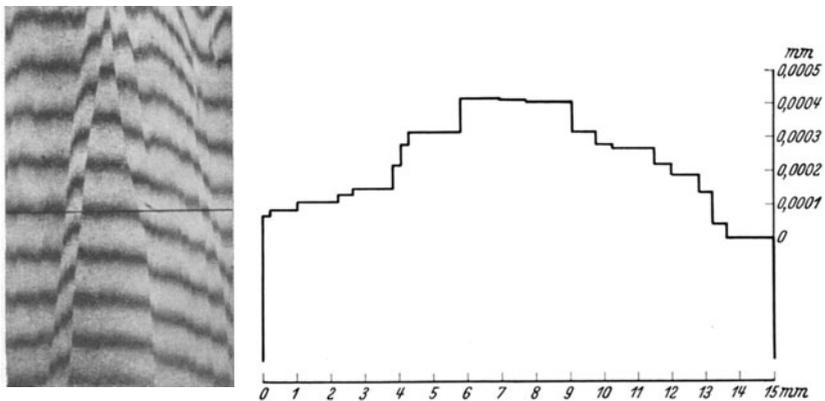


Abb. 35. Interferogramm und daraus abgeleitetes Höhenstufendiagramm einer Spaltfläche von Kalkspat. (M. SIEGBAHN.)

[17,2] *Beschaffenheit der Bruchflächen.* Wir beschränken uns hierfür auf *Kristalle mit Spaltbarkeit*, da bisher nur hier Gesetzmäßigkeiten erkennbar sind. Wie bei Spaltbeanspruchung treten dann auch bei beliebigen anderen Beanspruchungsarten stets *Spaltflächen als Bruchflächen* auf. Für alle der Rechnung zugänglichen Kristallgitter sind *die Richtungen der Spaltflächen mit den Ebenen geringster spezifischer Oberflächenenergien gleichbedeutend* (6). Nach mikroskopischen (120, 127, 131) und interferometrischen (117, 125, 134) Feststellungen sind diese Bruchflächen aber keine glatten Ebenen, sondern *gestufte Flächen*, die aus zahlreichen, einander parallelen Elementen mit verschiedenen Höhenlagen bestehen und durch Flächenelemente anderer Art, z. B. einer zweiten Ebenenschar, miteinander verbunden sind (Abb. 35). Ohne eingehende Untersuchung erscheinen derartige Bruchflächen bei „vollkommener Spaltbarkeit“ *zur Gänze spiegelnd glatt*. Wenn die Zerreißspannungen einen bestimmten Mindestwert übertreffen (119), sind an Steinsalz regelmäßig *Bruch- bzw. Spaltflächen mit begrenzten „Spiegeln“ und anschließenden „Furchungsflächen“* (Abb. 36) beobachtet (119, 120, 131). In diesen Fällen, sowie bei abnorm langsam verlaufenden Einzel-

versuchen (113) erkennt man, daß der *Bruchbeginn an der Kristalloberfläche (Kristallkante)* gelegen ist. Begrenzte „Spiegel“ treten offenbar bei verhältnismäßig geringer, zur Gänze „spiegelnde“ Bruchflächen bei großer primärer Kerbwirkung auf. Die Bevorzugung von Oberflächenkerbstellen für den Bruchbeginn folgt aus den Besonderheiten der mechanischen Beanspruchung an einer Kristallkante und mag durch Adsorption von Wasserdampf oder anderen Gasen noch verstärkt werden (119).

Die mitgeteilten Tatsachen zeigen volle Analogie der Bruchflächenbeschaffenheit von Gläsern (Kap. 11) und gut spaltbaren Einkristallen. Ein entscheidend neuer Zug bei den Kristallen ist die Bruchfortpflanzung nach Ebenenrichtungen, die nicht mehr von der Beanspruchungsart abhängen, sondern von der Kristallsymmetrie. Da es sich um Ebenen geringster Oberflächenenergie handelt, entspricht dies einfach dem nach Kap. 3 geforderten *Minimum an Zerreibarbeit*. Die *Beteiligung zahlreicher Kerbstellen an der Bruchfortpflanzung* findet im Sinne der theoretischen Betrachtungen für inhomogene Körper (Kap. 6,4) in der Bruchflächenbeschaffenheit volle Bestätigung. Die Ergebnisse der interferometrischen Prüfung möglichst „vollkommener“ Spaltflächen einer größeren Anzahl von Kristallarten (134) bestätigen ferner die Erwartung, daß die *Spaltflächen desto feinstufiger sind, je größer die Kerbstellendichte* des Kristallmaterials (138). Endlich sei hervorgehoben, daß die Bruchflächenbeschaffenheit des *spröden* Kristallzustandes für gleichförmige äußere Beanspruchungen im *plastischen* Kristallzustand bis zu sehr beträchtlichen Plastizitätsgraden erhalten bleibt [für Steinsalz: (124, 142)], womit die hohe Geschwindigkeit des Bruchvorganges gegen die Langsamkeit der Plastizitätsvorgänge (Kap. 7,5) zum Ausdruck gelangt.

[17,3] *Realität der „molekularen“ Zerreibfestigkeit*. Bei Salzkristallen besteht die Möglichkeit, färbende Einzelatome an Kristallbaufehlern auszuscheiden und die Höhe daselbst auftretender elastischer Spannungsspitzen aus der Veränderung des Absorptionsspektrums abzuleiten (137). Die Messungen (122, 126, 145) ergaben für Steinsalz größenordnungsmäßig 300 kg/mm^2 , was mit der „molekularen“ Zerreibfestigkeit des Steinsalzgitters von $200\text{--}400 \text{ kg/mm}^2$ (5, 10, 63) trefflich übereinstimmt (6, 136, 139). Damit erscheint nicht nur die *Realität der „molekularen“*

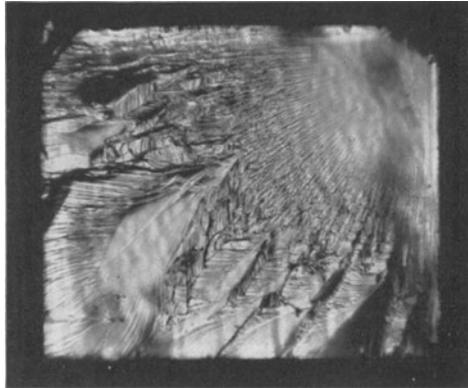


Abb. 36. „Spiegel“bildung auf der Würfelreißfläche eines synthetischen Steinsalzkristalls mit eingebautem SrCl_2 . (W. BURGSMÜLLER.)

Zerreißfestigkeit (Kap. 2) für *Kristalle nachgewiesen*, sondern auch gezeigt, daß *derart hohe Spannungen an Kerbstellen tatsächlich auftreten, bevor daselbst Veränderungen möglich sind* (Kap. 5,4). Mit diesen Ergebnissen sind die quantitativen Grundlagen der allgemeinen Bruchtheorie (Kap. 2 bis 8) auch für Kristalle sichergestellt.

Eine makroskopische Approximation der „molekularen“ Zerreißfestigkeit ist bisher nur bei Salzkristallen möglich gewesen und auch da nur unter entscheidender Mitwirkung ihrer *Plastizittseigenschaften*, so daß an dieser Stelle nur auf eine Zusammenfassung der einschlägigen Ergebnisse (6) verwiesen sei.

Für *sprödes* Kristallmaterial ist ein Zusammenfallen von „molekularer“ und „technischer“ Festigkeit erst bei Teilchen von solcher Kleinheit zu erwarten, daß in ihnen keine Kerbstellen mehr vorkommen. Eine mittlere Grenzgröße dieser Art sollte durch mechanische Zerkleinerungsvorrichtungen nicht unterboten werden können und bei gut spaltenden Stoffen durch einfache Teilchenformen gekennzeichnet sein. Nach den vorliegenden Angaben über die wahre Oberflächengröße von weitgehend zerkleinertem Kristallmaterial (121) dürfte dies für Kalkspat und Bleiglanz bei Teilchendurchmessern von höchstens 10^{-5} cm zutreffen, was mit den Höhenunterschieden an Kalkspat-Spaltflächen (Abb. 35) gut vereinbar ist.

18. „Technische“ Zerreißfestigkeit von Kristallen. [18,1] *Normalspannungsgesetz der Kristallfestigkeit.* Kap. 5,3 verlangt für homogene isotrope Körper mit Einzelkerbstelle das Bestehen eines „Normalspannungsgesetzes“ (23) für die „technische“ Zerreißfestigkeit. Es ist für makroskopische Einzelkerben an Gläsern bestätigt worden (Kap. 10). Bei Kristallen liegen die Spaltebenen als Bruchflächen von vornherein fest (Kap. 17,2), so daß der Bruchbeginn an Kerbstellen mit zumindest teilweiser Erstreckung parallel zur Spaltebene anzunehmen ist. Eine merkliche Beeinflussung der Kerbzahl solcher Kerbstellen ist nur durch Nachbarkerbstellen zu erwarten, die gleichfalls parallel zur Spaltichtung verlaufen (Kap. 17,1)- und überdies der gleichen Ebene naheliegen — was durch das Spaltflchenprofil der Abb. 35 sehr anschaulich bestätigt wird. Die für eine Einzelkerbstelle geltende Unwirksamkeit der Spannungs-komponente parallel zur Rißrichtung bleibt hier also auch bei erheblicher Kerbstellendichte erhalten, so daß das „Normalspannungsgesetz“ auch für die „technische“ Zerreißfestigkeit gut spaltbarer Kristalle zu erwarten ist. Seine Geltung wurde ohne Beweisversuch von SOHNCKE 1869 postuliert (140) und konnte für die Reißflächen plastischer Salz- und Metallkristalle gut bestätigt werden (5, 6). Mit der Annahme einer kritischen Normaldilatation sind die Versuchsergebnisse, der theoretischen Erwartung gemäß, unvereinbar (116).

Von anderen Beanspruchungsarten sei erwähnt, daß für den spröden Quarz Zug- und Biegezugfestigkeit einander nahestehen, während die Druckfestigkeit um mehr als eine Größenordnung höher liegt (5). Die

diesbezüglichen qualitativen Erwartungen der Theorie (Kap. 6,2; 15) zeigen sich somit wie bei den Gläsern befriedigend erfüllt.

[18,2] *Kerbstellendichte und Zerreißfestigkeit.* Einen Überblick über das Verhältnis von „molekularen“ zu „technischen“ Zerreißfestigkeiten von Einkristallen gibt Tabelle 17. Die „molekularen“ Zerreißfestigkeiten

Tabelle 17. „Molekulare“ und „technische“ Zerreißfestigkeit spröder Kristalle.

Stoff	Kristall-system	Zugrichtung bzw. Spaltebene	„Molekulare“ Zerreißfestigkeit in kg/cm ²	„Technische“ Zerreißfestigkeit in kg/cm ²	Ver-hältnis beider	Menge der Baufehler
α -Fe	regulär	$\perp (100)$	135000	30	4500	?
Zn	hexagonal	$\perp (0001)$	36000	18	2000	zahlreich
		$\perp (10\bar{1}0)$	125000	182	700	
Bi	rhombisch	$\perp (111)$	35000	32	1000	zahlreich
		$\perp (11\bar{1})$	35000	69	500	
Te	rhombisch	$\perp (10\bar{1}0)$	20000	43	500	?
		\perp Basis	45000	~ 180	250	
NaCl	regulär	$\perp (100)$	40000	60	700	zahlreich
CaF ₂	regulär	$\perp (111)$	90000	220	400	zahlreich
SiO ₂	rhombisch	\parallel Achse	100000	1160	90	gering
		\perp Achse	80000	850	90	
Glimmer	monoklin	$\parallel (001)$	230000	~ 23000	10	sehr gering

sind mittels (8) (Kap. 2,2) aus den Elastizitätskonstanten geschätzt, die „technischen“ Festigkeiten aus Literaturangaben (5, 6) entnommen; für die ersten sechs Stoffe sind Tieftemperaturwerte gewählt, die ein genügend sprödes Verhalten dieser sonst plastischen Körper gewährleisten, während für den spröden Quarz und Glimmer Raumtemperaturdaten ausreichend waren. Die letzte Spalte der Tabelle 17 enthält, soweit verfügbar, qualitative Angaben über die Kerbstellendichten (Kap. 17,1; 17,2).

Man sieht, daß das Verhältnis beider Festigkeiten, die „wirksame“ Kerbzahl einer „primären“ Kerbstelle, desto größer ist, je größer die Kerbstellendichte. Für die letzten vier Stoffe erkennt man ferner, daß die Kerbstellendichte desto größer gefunden ist, je stärker die Gitterkräfte sind (Kap. 17,1). Der Parallelismus zwischen „wirksamer Kerbzahl“ und Kerbstellendichte bedeutet daher nicht notwendig, daß die technischen Zerreißspannungen im allgemeinen durch Zusammenwirken einer Mehrzahl von Kerbstellen bestimmt sein müssen; abnehmende Gitterkräfte dürften neben größeren Kerbstellendichten auch Kerbstellen mit größeren Kerbzahlen ermöglichen. Die Frage nach der Abhängigkeit der technischen Zerreißspannungen von einzelnen oder von mehreren Kerbstellen gleichzeitig muß daher für konkrete Einzelfälle geprüft werden. Beim Glimmer dürften Einzelkerben ausreichen, beim Quarz dagegen könnte ähnlich wie bei den Gläsern (Kap. 12,5; 16) bereits eine Mehrzahl von Kerbstellen bestimmend sein. Für eine genauere Diskussion liegen nur beim Steinsalz ausreichende Ergebnisse vor.

Wendet man die Beziehungen (16) bzw. (21') von Kap. 5 auf die technische Zerreißfestigkeit des Steinsalzes an, so würden zu ihrer Zurückführung auf einzelne Oberflchenkerbstellen Riftiefen von der Mindestgröße 0,5 mm erforderlich sein (19, 97) — bei Zinkkristallen müßten sogar zentimeterlange Risse zugelassen werden! Dem Versuch, diese Größenordnung für Steinsalz als reell zu erklären (97), stehen zwei entscheidende Hindernisse gegenüber. Zunächst ist durch mehrfache Versuche in Raumtemperatur (123, 128, 144) und in flüssiger Luft (130) sichergestellt, daß die Zerreißfestigkeit *homogener* (128) Steinsalzsplattkrper im geprüften Bereich von 0,25—10 mm² *vom Querschnitt unabhängig* ist. Ferner zeigt die ultramikroskopische Sichtbarmachung des inneren Spaltensystems von Steinsalzkristallen (Abb. 34), daß *die größten Riflngen* 0,01 mm betragen (Kap. 17,1), wodurch 50mal größere Riftiefen auch unmittelbar widerlegt sind. Die Querschnittsunabhngigkeit der Zerreißfestigkeit bis zu 0,5 · 0,5 mm² herab ist mit den wirklichen Riftiefen ohne weiteres vereinbar, nicht aber mit den für Einzelkerben errechneten Riftiefen. Demnach ist der Schluß unausweichlich, *daß die Höhe der technischen Zerreißspannungen von Steinsalzkristallen durch Zusammenwirkungen einer Mehrzahl von Kerbstellen hervorgerufen wird*. Dieser Schluß wird in unmittelbarer Weise gestützt durch den Anblick der Abb. 34, die das Vorhandensein eines in sich mehrfach zusammenhängenden Spaltensystems zeigt, dessen verschiedener Ausbildung in verschiedenen Steinsalzarten auch verschiedene technische Zerreißspannungen entsprechen (129). Vermehrung der Kristallbaufehler durch Einbau gitterfremder Einzelmoleküle liefert eine Verminderung der technischen Zerreißspannungen (118, 119), wie die Theorie allgemein voraussehen ließ (46, 139).

Das hierbei betrachtete Sprdigkeitsgebiet erstreckt sich von —190° C abwärts, wo die technische Zerreißspannung für *lufthaltige* (119), fremdstofffreie Steinsalzkristalle von der Temperatur praktisch unabhängig wird (118, 141). Bei Belastungsgeschwindigkeiten von 6 g/mm² · sec ergab sich z. B. für —190° C eine mittlere Zerreißspannung senkrecht zur Wrfelebene von 514 ± 11 g/mm² (118), bei konstanter Zugbeanspruchung (Kap. 12,5) hingegen 438 ± 1 g/mm² (124). Man erkennt, daß wegen der *Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen* (Kap. 7,3) „spannungsthermische“ Zerreivorgnge vorliegen, ferner, daß *mit unveränderlichen Beanspruchungen* hier wie bei den Gläsern (Kap. 12,5) eine *bedeutende Verkleinerung der Zerreißspannungen und ihres Streubereiches* eintritt — beides Tatsachen, die neuerlich Belege für den Einfluß einer Mehrzahl von Kerbstellen geben (Kap. 12,5). Die *Mitwirkung von Kerbstellen des Kristallinneren* zeigte sich noch besonders bei der Feststellung einer systematischen *reversiblen Abhängigkeit der Zerreißspannungen vom zeitlichen Verlauf der Entgasung des Kristallmaterials* (119).

Die vorstehende Besprechung der Festigkeitseigenschaften spröder Einkristalle (Kap. 17; 18) zeigt, daß hier nur die ersten Anfänge einer

wissenschaftlichen Bearbeitung vorliegen und daß es angezeigt erscheint, weitgehende Verallgemeinerungen vorerst zurückzustellen. Immerhin darf aber wenigstens in einem Einzelfall als gesichert gelten, daß ähnliche Grundzüge wie bei den Gläsern auch bei Kristallen verwirklicht sind — wenngleich die Ursachen der Kerbstellenbildung in beiden Fällen merklich voneinander abweichen.

19. Vielkristalline Stoffe. Dauerbruch. Die Festigkeitseigenschaften vielkristalliner *spröder* Stoffe ähneln jenen der Gläser um so mehr, je kleiner die mittlere Kristallkorngröße ist, vorausgesetzt, daß sie nicht der Grenzkorngröße baufehlerfreie Körner (Kap. 18,1) nahekommmt. Systematische Untersuchungen scheinen noch in keinem Einzelfalle vorzuliegen. Das Interesse der Technik an natürlichen oder künstlichen Werkstoffen beschränkt sich vorläufig auf die Feststellung der einfachsten Festigkeitsgrenzen in Raumtemperatur ohne nähere Prüfung des Einflusses bestimmter Versuchsbedingungen oder Probenabmessungen. Qualitativ bestätigt sich auch hier die *größenordnungsmäßige Übereinstimmung von Zug-, Torsions- und Biegefestigkeit*, während die *Druckfestigkeit stets um eine Größenordnung höher* gelegen ist (5, 18) (Kap. 15; 18,1). Gelegentlich tritt die für Einzelkerbstellen erwartete verschiedene Lage der Bruchflächen (Kap. 2,6) auf (18). Bemerkenswert ist, daß die *Bruchflächen fast immer durch die einzelnen Kristallkörner hindurchgehen* und nicht den Korngrenzen entlang laufen. Das Prinzip der Bruchfortpflanzung durch Zusammenwirken „primärer“ und „sekundärer“ Bruchvorgänge (Kap. 6,4) dürfte dem Augenschein nach hierbei im weitesten Umfange Bedeutung haben.

Die gleichen Eigenschaften der Bruchausbreitung sind für den „Dauerbruch“ *wechselbeanspruchter* vielkristalliner *plastischer* Werkstoffe feststellbar (48). Das Aussehen einer Dauerbruchfläche stimmt mit dem des Zugbruches von Glasstäben (etwa Abb. 13) in manchen Fällen zum Verwechseln überein. Wieder besteht eine Zweiteilung der Bruchfläche. Der primäre „Dauerbruch“ ist verhältnismäßig glatt und beim Zugdauerbruch ebenso kreisförmig begrenzt wie der „Spiegel“ einer Glaszerreißfläche, wobei die kreisflächenförmige Ausbreitung an kreisförmigen „Rastlinien“ erkennbar wird, wenn die Dauerbeanspruchung vereinzelte stärkere Unregelmäßigkeiten besaß (143). Bei anderen Beanspruchungsarten sind ähnlich regelmäßige Begrenzungsformen beobachtet (143). Der „Restbruch“ besitzt nur in Sonderfällen das Aussehen einer „Furchungsfläche“ (48). Ebenso wie die spiegelnden Bruchflächenteile der Gläser (Kap. 11) verläuft die primäre „Dauerbruch“fläche stets senkrecht zur jeweiligen größten Zugspannung der Spannungsverteilung und geht von einer inneren oder oberflächlich gelegenen „primären“ Kerbstelle aus (53, 143).

Im Gegensatz zum gewöhnlichen Bruch besitzt der Dauerbruch *wechselbeanspruchter plastischer* Festkörper somit alle äußeren Kennzeichen eines normalen Bruches *spröder* Körper. Man erkennt daraus, daß die *wechselnde* Dauerbeanspruchung für seine Entstehung wesentlich ist. In der Tat hat sich gezeigt, daß plastische Einkristalle bei Wechselbeanspruchung „ermüden“, indem sie ihre plastische Verformungsfähigkeit immer mehr einbüßen und dadurch „spröde“ werden. Beim „Schwingungsbruch“ vielkristalliner Körper werden von dieser Ermüdung stets nur die wenigen, den Spannungsspitzen ausgesetzten Kristallkörner betroffen, die an der primären Kerbstelle bzw. an der Front des „Dauerbruches“ gelegen sind. Die für die Fortpflanzung des Dauerbruches erforderliche Sprödigkeit muß also für jedes Fortpflanzungsstadium durch „schwingende“ Beanspruchung örtlich immer wieder von neuem erst geschaffen werden. Hat die mittlere

Spannung über den Restquerschnitt so stark zugenommen, daß entweder größere „Sekundär“brüche oder plastischer Bruch möglich sind, dann entsteht der „Restbruch“ ohne nennenswerten Zeitbedarf.

Die Brucherscheinungen vielkristalliner Stoffe zeigen somit auch hier wieder das typische Verhalten *inhomogener* Körper. Die für die Festigkeitseigenschaften maßgebende Inhomogenität beruht aber keineswegs auf der Vielkristallnatur; wegen des innerkristallinen Bruchverlaufes haben die kerbwirksamsten Fehlstellen vielmehr nahezu stets ihren Sitz im Inneren der einzelnen Kristallkörner.

20. Zum Problem der Kristallplastizität. Nach der Theorie beruht die einzige Möglichkeit zu *plastischen Veränderungen* „spröder“ Körper auf *spannungsthermischen Kerbstellenveränderungen* (Kap. 7). Sie konnten für Gläser bestätigt werden (Kap. 12,3; 13,3) und sollten daher auch für die Kristallplastizität maßgebend sein (45). *Wie bei den Bruchvorgängen sollte auch für die Plastizitätsvorgänge bei Kristallen eine „Fortleitung“ längs Ebenen kleinster Oberflächenenergien hinzukommen.* Tatsächlich sind die „Gleitebenen“ der Kristalle im allgemeinen identisch mit ihren Spalt-ebenen (6), auch konnte für Steinsalz auf optischem Wege nachgewiesen werden, daß die *Gleitflächenbildung von Kerbstellen ausgeht* (43, 132, 135, 139). Der Unebenheit der Spaltflächen (Abb. 35) entspricht hierbei die zunehmende *Bildung sekundärer Kristallbaufehler längs betätigter Gleitflächen* (43, 132, 135, 139). Da die Gleitrichtung stets mit dichtest besetzten Gitterrichtungen zusammenfällt (6), ist gesichert, daß die statistische Vorzugsrichtung der spannungsthermischen Stoffwanderung mit den Richtungen geringsten Energieaufwandes gleichbedeutend ist (136). Endlich ist auch die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kristallplastizität in der spannungsthermisch erwarteten Weise festgestellt (45, 46, 6), sowie Plastizitätszunahme mit steigender Kerbstellendichte (46, 118, 119).

Wenn trotz dieser umfassenden Hinweise noch von keiner Entscheidung über den Mechanismus der Kristallplastizität und seine Elementarvorgänge gesprochen werden kann, so liegt dies wiederum an Bedenken gegen allzu weitgehende Verallgemeinerungen. Neben der Plastizitätsbetätigung durch Gleitflächen ist bei vielen Kristallen auch eine solche durch *Zwillingsbildung* bekannt, deren Mechanismus noch zu sehr im Dunkeln liegt, als daß die Möglichkeit einer Zurückführung auf spannungsthermische Kerbstellenveränderungen beurteilt werden könnte. Endlich scheint es denkbar, daß neben den sicherlich vorhandenen spannungsthermischen Kerbstellenveränderungen selbständige elementare Gleit- bzw. Zwillingsvorgänge innerhalb ideal gebauter Gitterbereiche bestehen könnten. Man wird derartige Möglichkeiten namentlich für Kristalle beachten müssen, die noch in sehr tiefen Temperaturen plastisch sind. Eine befriedigende Durchführung solcher Möglichkeiten steht indes noch aus.

Die Bedeutung der an Gläsern bestehenden *Plastizität durch spannungsthermische Kerbstellenveränderungen* für das Problem der *Kristallplastizität*

glauben wir demnach durch die Fragestellung ausdrücken zu können: *Ist es möglich, die Kristallplastizität ausschließlich auf spannungsthermische Kerbstellenveränderungen zurückzuführen?* — Ihre Verneinung wäre mit dem Bestehen geordneter Plastizitätsprozesse gleichbedeutend, die wegen des fehlenden Gitterbaues bei den Gläsern in Fortfall kämen. Ihre Bejahung würde für alle Plastizitätsvorgänge der Festkörper eine einheitliche Grundlage sicherstellen.

Literaturverzeichnis.

Zusammenfassende Darstellungen.

1. BORN, M. u. M. GÖPPERT-MAYER: Dynamische Gittertheorie der Kristalle. Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, Kap. 4. Berlin 1933.
2. COKER, E. G. and L. N. G. FILON: Photo-Elasticity. Cambridge 1931. (Insbesondere Chap. VI, Holes and Cracks.)
3. FÖPPL, L. u. H. NEUBER: Festigkeitslehre mittels Spannungsoptik. München 1935.
4. GEIRINGER, H. u. W. PRAGER: Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand. Erg. exakt. Naturwiss. 13, 310—363 (1934).
5. SMEKAL, A.: Kohäsion der Festkörper. Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik, Bd. 4/2, Kap. 1, S. 1—153. Leipzig 1931.
6. — Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle. Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 24/2, Kap. 5, S. 795—922. Berlin 1933. (Selbstdiffusionsvorgänge: Ziff. 15—18; Festigkeitseigenschaften: Ziff. 20 bis 24.)

Zu den theoretischen Grundlagen (Kap. 1—8):

7. ANTONOFF, G. N.: Philosophic. Mag. 44, 62 (1922). — Z. physik. Chem. 102, 388 (1922).
8. ARNDT, W. F. C.: Die Torsion von achsensymmetrischen Bohrungen und Hohlräumen. Diss. Göttingen 1916.
9. BASCH, A.: Z. Archit. u. Ing.-Wes. 1909.
10. BOER, J. H. DE: Trans. Faraday Soc. 32, 10 (1936).
11. BORN, M.: Ann. Physik 61, 87 (1919). — Verh. dtsh. physik. Ges. 21, 533 (1919).
12. — u. O. STERN: Berl. Ber. 1919, 901.
13. COKER, E. G.: Trans. Instn. Naval. Archit. 53 (1911).
14. FRENKEL, J.: Z. Physik 37, 572 (1926).
15. GOODIER, J. N.: Trans. Amer. Soc. mech. Engr. 55, 39 (1933).
16. — Philosophic. Mag. 22, 69 (1936).
17. GRIFFITH, A. A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. Philos. trans. roy. Soc. Lond. A 221, 163—198 (1920).
18. — Proc. internat. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, 55.
19. HOROWITZ, G. E.: Arch. Elektrotechn. 18, 535 (1927).
20. — u. B. PINES: Z. Physik 47, 904 (1928).
21. HOUWINK, R.: Trans. Faraday Soc. 32, 122, 131 (1936).
22. HOWLAND, R. C. J.: Philos. trans. roy. Soc. Lond. A 229, 49 (1930). — Vgl. dazu S. C. HOLLISTER and G. J. SCHOESSOW: Physic. Rev. 44, 330 (1933).
23. — and A. C. STEVENSON: Philos. trans. roy. Soc. Lond. A 232, 155 (1933).
24. — Proc. roy. Soc. Lond. A 148, 471 (1935). — Proc. Cambridge philos. Soc. 30, 315 (1934).

25. INGLIS, C. E.: Engineering **95**, 415 (1913). — Proc. Instn. Naval. Archit. **55**, 219 (1913); **64** (1922).
26. JEFFERY, G. B.: Philos. trans. roy. Soc. Lond. A **221**, 265 (1921).
27. KIRSCH, G.: Z. VDI **42**, 797 (1898).
28. KNIGHT, R. C.: Quart. J. Math. **5**, 255 (1934).
29. KOLOSOFF, G.: Diss. St. Petersburg 1910.
30. LARMOR, J.: Philosophic. Mag. (5) **33** (1892).
31. LEON, A.: Österr. Wschr. öff. Baudienst **1908**.
32. MAUNSELL, F. G.: Philosophic. Mag. **21**, 765 (1936).
33. MICHELL, J. H.: Proc. math. Soc. Lond. **31**, 100 (1899).
34. NEMÉNYI, P.: Z. angew. Math. Mech. **11**, 59 (1931).
35. POLANYI, M.: Z. Physik **7**, 323 (1921).
36. PÖSCHL, TH.: Math. Z. **11**, 95 (1921).
37. PRANDTL, L.: Z. angew. Math. Mech. **8**, 85 (1928).
38. — Z. angew. Math. Mech. **13**, 129 (1933).
39. SADOWSKY, M.: Z. angew. Math. Mech. **10**, 77 (1930).
40. SEN, B. B.: Philosophic. Mag. **12**, 312 (1931).
41. — Z. angew. Math. Mech. **13**, 374 (1933).
42. SMEKAL, A.: Naturwiss. **10**, 799 (1922).
43. — Int. Phys. Kongr. Como 1927. — Kongreßakten, Bd. I, S. 181. Bologna 1928.
44. — Wien. Anz. **1927**, 115. — Z. techn. Physik **8**, 561, § 10 (1927).
45. — Wien. Anz. **1928**, 62. — Naturwiss. **16**, 262 (1928). — Metallwirtsch. **7**, 776 (1928); **10**, 831, 847 (1931). — Physik. Z. **32**, 581 (1931).
46. — Z. Physik **83**, 313 (1933). — Physik. Z. **34**, 363 (1933).
47. — Glastechn. Ber. **13**, 141, 222 (1935).
48. — Dauerbruch und spröder Bruch. Honda-Festschrift. Sendai 1936.
49. — II. int. Glas-Kongr. London-Sheffield, Juli 1936.
50. — Bruchtheorie spröder Körper. Z. Physik **103** (1936) (im Erscheinen).
51. SOBRERO, L.: Theorie der ebenen Elastizität. Leipzig 1934.
52. SOUTHWELL, R. V.: In A. MORLEY: Strength of Materials, 7. Aufl., Appendix p. 545—552. London 1930.
53. — and H. J. GOUGH: Philosophic. Mag. **1**, 71 (1926).
54. STARR, A. T.: Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 489 (1928).
55. SUYEHIRO, K.: Engineering **92**, 280 (1911).
56. TUZI, Z.: Philosophic. Mag. **9**, 210 (1930).
57. VOLTERRA, V.: Ann. Ecole Norm. (3) **24**, 401 (1907).
58. VOIGT, W.: Ann. Physik **60**, 638 (1919), auf S. 655.
59. WÄCHTLER, M.: Physik. Z. **29**, 497 (1928).
60. WEINGARTEN, G.: Rend. Linc. (5) **10**, 57 (1901).
61. WOLF, K.: Z. techn. Physik **2**, 209 (1921); **3**, 160 (1922).
62. — Z. angew. Math. Mech. **3**, 107 (1923).
63. ZWICKY, F.: Physik. Z. **24**, 131 (1923).

Zu den Festigkeitseigenschaften der Gläser (Kap. 9—16):

64. APELT, G.: Z. Physik **91**, 336 (1934).
65. BERDENNIKOW, W. P.: Sowjet. physik. Z. **4**, 397 (1933).
66. BORCHARD, K. H.: Glashütte **64**, 115 (1934).
67. — Diss. Hannover 1934. — Glashütte **64**, 47, 169 (1934). — Sprechsaal Keramik usw. **67**, 297, 576 (1934); **68**, 147, 165 (1935).
68. — Glastechn. Ber. **13**, 52, 114 (1935).
69. BRIDGMAN, P. W.: Philosophic. Mag. (6) **24**, 63 (1912).
70. BRODMANN, C.: Götting. Nachr. **1894**, 44.
71. EICHLER, M.: Z. Physik **98**, 280 (1935).
72. FÖPPL, A.: Münch. Ber. **1911**, 516.

73. FRÉMINVILLE, CH. DE: *Rev. Métallurg.* **11**, 971—1056 (1914).
74. FUCHS, S.: *Physik. Z.* **14**, 1282 (1913).
75. GEHLHOFF, G. u. M. THOMAS: *Z. techn. Physik* **7**, 105 (1926).
76. GOODING, E. J.: *J. Soc. Glass Technol.* **16**, 145 (1932).
77. GRAF, O.: *Glastechn. Ber.* **3**, 153 (1925).
78. — Die Dauerfestigkeit der Werkstoffe und der Konstruktionselemente, S. 129—131. Berlin 1929.
79. GRENET, M.: *Bull. Soc. Encour.* (5) **4**, Nr 6 (1899), sowie H. LE CHATELIER: *Kieselsäure und Silikate*, S. 247f. Leipzig 1920.
80. HOLLAND, A. J. and W. E. S. TURNER: *J. Soc. Glass Technol.* **18**, 225 (1934); **20**, 72 (1936). — II. internat. Glass Congr. London 1936.
81. HOVESTADT, H.: *Jenaer Glas.* Jena 1900.
82. JENCKEL, E.: *Z. Elektrochem.* **38**, 569 (1932).
83. JOFFÉ, A.: *Sowjet. physik. Z.* **1**, 137 (1932).
84. — u. A. WALTHER: *Sowjet. physik. Z.* **1**, 132 (1932).
85. — S. SCHURKOV u. A. WALTHER: *Z. Physik* **73**, 778 (1932).
86. — Internat. Conf. Phys. London 1934, Vol. 2, p. 72, 77. Cambridge 1935.
87. KOWALSKI, J. v.: *Wiedemanns Ann. Physik u. Chem.* **37**, 307 (1889).
88. — *Wiedemanns Ann. Physik u. Chem.* **39**, 155 (1890).
89. LECRENIER, M.: In H. LE CHATELIER: *Kieselsäure und Silikate*, S. 246. Leipzig 1920.
90. LITTLETON, J. T. and F. W. PRESTON: *J. Soc. Glass Technol.* **13**, 336 (1929).
91. LONGCHAMBON, L.: *C. r. Acad. Sci. Paris* **199**, 1381 (1934).
92. MANGLER, W.: *Z. Physik* **93**, 173 (1934).
93. MENGELKOCH, K.: *Z. Physik* **97**, 46 (1935).
94. MILLIGAN, L. H.: *J. Soc. Glass Technol.* **13**, 351 (1931).
95. MÜLLER, K. H. H.: *Z. Physik* **69**, 431 (1931).
96. ONNES, H. K. u. C. BRAAK: *Commun. physic. Lab. Univ. Leiden* **9**, Nr 106 (1908).
97. OROWAN, E.: *Z. Physik* **86**, 195 (1933).
98. PRESTON, F. W.: *J. Soc. Glass Technol.* **10**, 234 (1926); **11**, 3 (1927); **13**, 3 (1929).
99. — *J. Amer. ceram. Soc.* **14**, 419 (1931).
100. — *J. Amer. ceram. Soc.* **18**, 220 (1935).
101. RAMAN, C. V.: *J. opt. Soc. Amer.* **12**, 387 (1926).
102. REINKOBER, O. u. G. BRÜMMEL: *Physik. Z.* **32**, 243 (1931).
103. REIS, L. v.: *Glastechn. Ber.* **13**, 239 (1935).
104. SCHAAF, E.: Bisher unveröffentlichte Versuche. Mai 1936.
105. SCHULZE, A. K. G.: *Z. Physik* **69**, 456 (1931).
106. SCHUMANN, G.: *Z. Physik* **98**, 605 (1936).
107. SCHURKOW, S.: *Sowjet. physik. Z.* **1**, 123 (1932).
108. SINOZAKI, N.: *Bull. Inst. physic. chem. Res., Tokyo* **15**, 211 (1936), Abstr. p. 15.
109. SMEKAL, A.: Internat. Conf. Phys. London 1934, Vol. 2, p. 129—131. Cambridge 1935.
110. THIERBACH, G.: *Z. Physik* **91**, 344 (1934).
111. THRELFALL, R.: *Philosophic. Mag.* (5) **30**, 99 (1890).
112. TOMLINSON, G. A.: *Philosophic. Mag.* **10**, 541 (1930).
113. WIEHR, H.: Diss. Halle 1936.
114. WINKELMANN, A. u. O. SCHOTT: *Wiedemanns Ann. Physik u. Chem.* **51**, 697 (1894).
115. WIRTZ, K.: *Z. Physik* **93**, 292 (1935).

Zum Anhang über Festigkeitseigenschaften von Kristallen
(Kap. 17—20).

116. BOAS, W. u. E. SCHMID: Z. Physik **56**, 516, § 3 (1929).
 117. BOND, W. N.: Philosophic. Mag. **16**, 410 (1933).
 118. BURGSMÜLLER, W.: Z. Physik **80**, 299 (1933); **83**, 317 (1933).
 119. — Diss. Halle 1936; Z. Physik **103** (1936).
 120. EDNER, A.: Z. Physik **73**, 623 (1932).
 121. GROSS, J.: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **112**, 116; Tabelle 2 auf S. 120 (1935).
 122. HELBIG, K.: Z. Physik **91**, 573 (1934).
 123. JOFFÉ, A. u. M. A. LEWITZKY: Z. Physik **31**, 576 (1925).
 124. MAHNKE, D.: Z. Physik **90**, 177 (1934).
 125. MARCELIN, R.: Ann. Physique **10**, 189 (1918).
 126. POSER, E.: Z. Physik **91**, 593 (1934).
 127. Lord RAYLEIGH: Philosophic. Mag. **33**, 1 (1892); **16**, 444 (1908); **19**, 96 (1910); **23**, 431 (1912).
 128. REXER, E.: Z. Physik **75**, 777 (1932).
 129. — Z. Physik **76**, 735 (1932); **70**, 159 (1931).
 130. ROEBER, J.: Noch unveröffentlichte Versuche, 1934. Erscheint in Z. Physik.
 131. SCHÖNFELD, H.: Z. Physik **75**, 442 (1932).
 132. SCHRÖDER, H. J.: Z. Physik **76**, 735 (1932).
 133. SCHÜTZE, W.: Z. Physik **76**, 135, 151 (1932).
 134. SIEGBAHN, M.: Ark. Mat. Astron. Fys. **23** A, Nr 12 (1933).
 135. SMEKAL, A.: Wien. Anz. **1927**, 22, 46.
 136. — Physik. Z. **34**, 633 (1933). — Z. Physik **93**, 166 (1935).
 137. — Physik. Z. **34**, 633 (1933); **37**, 554 (1936). — Z. Physik **101**, 661 (1936).
 138. — Z. Kristallogr. **89**, 386 (1934).
 139. — Internat. Conf. Phys. London 1934, Vol. 2, p. 93—109. Cambridge 1935.
 140. SOHNCKE, L.: Poggendorffs Ann. **137**, 177 (1869).
 141. STEINER, K. u. W. BURGSMÜLLER: Z. Physik **83**, 321 (1933).
 142. THEILE, W.: Z. Physik **75**, 763 (1932).
 143. THUM, A. u. H. OSCHATZ: Metallwirtsch. **13**, 1 (1934).
 144. WENDENBURG, K.: Z. Physik **88**, 727 (1934).
 145. WOLFF, H.: Physik. Z. **37**, 552 (1936). — Diss. Halle 1936.

Nachträge. Die in Kap. 12,3 betrachtete Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit der Gläser von Temperatur und Versuchsgeschwindigkeit kann durch Ergebnisse über die Biegungsfestigkeit von Plattenglas in willkommener Weise ergänzt werden. J. S. GREGORIUS [Bull. amer. ceram. Soc. **15**, 271 (1936)] fand dafür im Temperaturbereich zwischen 27 und 480° C bei etwa 320° C ein Minimum. Ferner hat L. V. BLACK [Bull. amer. ceram. Soc. **15**, 274 (1936)] in Raumtemperatur den in Kap. 14 vermuteten Anstieg der Biegungsfestigkeit mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit festgestellt, wobei wiederum (vgl. Abb. 25) ein angenähert logarithmisch-linearer Zusammenhang besteht. — Festigkeitsabnahmen mit steigender Temperatur sind außer in den hierzu zitierten Arbeiten nachgewiesen von B. LONGMUIR und W. E. S. TURNER [J. Soc. Glass Technol. **18**, 252 (1934)] für gewöhnliches Flaschenglas (25—150° C, Berstdruck von Glasflaschen) und von J. SAWAI und O. MORISAWA [Z. anorg. u. allg. Chem. **173**, 361 (1928)] für ein Bleiboratglas (Meßtemperaturen 24°, 280°, 360° C).

Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen.

Von F. HUND, Leipzig.

Mit 10 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.	Seite
1. Vorbemerkungen	189
I. Die Zustandsbeziehung	190
2. Allgemeines	190
3. Irdische Drucke und Temperaturen	192
4. Das Temperaturgebiet der Ionisierung	194
5. Das Druckgebiet der Atomzerquetschung	195
6. Das Elektronengas	196
7. Das Neutronengas	199
8. Das Gebiet der Kernumwandlungen	201
9. Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht	204
10. Die Strahlung	205
II. Andere physikalische Eigenschaften	209
11. Der Energieinhalt	209
12. Elektrizitäts- und Wärmeleitung	212
13. Absorption von Licht	214
14. Energietransport	217
III. Das Vorkommen sehr hoher Drucke und Temperaturen	218
15. Die Planeten	218
16. Die gewöhnlichen Fixsterne	220
17. Die dichten Sterne	225
Literaturverzeichnis	227

Bezeichnungen, die in mehreren Abschnitten gebraucht werden.

$h = \frac{h}{2\pi}$ Wirkungsquantum.	M Protonenmasse (genähert auch Atomgewichtseinheit und Neutronenmasse).
c Lichtgeschwindigkeit.	μM mittlere Teilchenmasse.
e Elementarladung ($-e$ Elektronenladung; vor einem Exponenten, der nicht einfach eine Zahl ist, bezeichnet jedoch e die Basis der natürlichen Logarithmen).	p Druck.
k BOLTZMANNsche Konstante.	T absolute Temperatur.
G Gravitationskonstante.	ρ Dichte.
m Elektronenmasse.	V Volumen.
	E Energie.
	ϵ Energie pro Teilchen.
	η Energie pro Masseneinheit.
	N Anzahl.
	n Anzahl pro Raumeinheit.

1. **Vorbemerkungen.** Im Laboratorium kann das Verhalten der Stoffe bei Temperaturen bis zu einigen tausend Grad und bei Drucken bis zu

einigen zehntausend Atmosphären untersucht werden. Im weiten Bereiche der Natur, insbesondere in den Fixsternen, kommen jedoch Temperaturen und Drucke vor, die eine Anzahl Zehnerpotenzen größer sind. Über das Verhalten der Materie unter solchen Verhältnissen kann die Physik heute weitgehend Auskunft geben. In den Zustandsgebieten, in denen die Materie als aus Atomkernen und Elektronen bestehend angenommen werden kann, kennt sie die Gesetze ihres Aufbaues vollständig. Sie weiß, daß diese Gesetze noch ein Stück weit gelten in den Gebieten extremerer Drucke oder Temperaturen, wo die Atomkerne nicht mehr unverändert bleiben; sie kennt die Kräfte zwischen den Bausteinen der Kerne noch nicht vollständig, wohl aber die Werte der Energie vieler Zustände, die auf diesen Kräften beruhen.

Wesentliche Züge des Verhaltens der Bausteine der Materie sind die Gültigkeit des COULOMBSchen Gesetzes zwischen elektrisch geladenen Teilchen bis herab zu Abständen von der Größe der Kerndurchmesser (10^{-13} cm), die durch das Nebeneinanderbestehen der Wellennatur und der Teilchennatur der Materie bedingte, durch das Wirkungsquantum bestimmte Begrenzung der anschaulichen Beschreibung der atomaren Vorgänge, die durch das PAULISCHE Ausschließungsprinzip bedingten Abweichungen in der statistischen Beschreibung von Teilchengesamtheiten, der Aufbau der Atomkerne aus Neutronen und Protonen und die Umwandelbarkeit dieser beiden Teilchenarten ineinander.

Sehr hohe Drucke und Temperaturen kommen im Innern der Sterne vor. Die Astronomie vermag aber nur sehr indirekte Angaben über dieses Innere zu machen; die Lage ist heute vielmehr die, daß die Physik verhältnismäßig sichere Aussagen über das Verhalten der Materie dort machen kann, die die Astronomie und Astrophysik zur Deutung ihrer Beobachtungen und zu Schlüssen aus diesen Beobachtungen auf die wirklichen Vorgänge und Zustände benutzt.

Der folgende Bericht beschränkt sich im wesentlichen auf die physikalische Seite der Sache. Der Aufbau der Sterne ist nur soweit herangezogen, als sich aus ihm Hinweise auf das Vorkommen der von uns betrachteten Zustände gewinnen lassen und soweit Andeutungen einer Abbildung der Gesetzmäßigkeiten der Materie auf Regelmäßigkeiten in den beobachtbaren Eigenschaften der Sterne bestehen.

I. Die Zustandsbeziehung.

2. Allgemeines. Wir haben die Aufgabe, die Eigenschaften eines homogenen Stückes Materie im thermodynamischen Gleichgewicht in ihrer Abhängigkeit von den Zustandsvariablen zu untersuchen; als unabhängige Zustandsgrößen wählen wir Temperatur T und Druck p . Zustände, die kein thermodynamisches Gleichgewicht sind, also thermodynamisch unwahrscheinliche Zustände, kommen in der Natur vor, auch lange Zeit unverändert, wenn nämlich die Prozesse, die das Gleich-

gewicht herstellen helfen, sehr langsam verlaufen. So ist das Vorkommen von Protonen außerhalb der schwereren Kerne, also das Vorkommen von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen ein solcher „unwahrscheinlicher“ Zustand. In weiten Bereichen von Druck und Temperatur können wir aber von der Umwandelbarkeit der Elemente absehen; in diesen Bereichen ist es erlaubt, den Begriff „thermodynamisches Gleichgewicht“ in dem etwas weiteren Sinne zu gebrauchen, der durch die Abwesenheit der Kernumwandlungen gegeben ist; wir können dann von einem bestimmten chemischen Element im thermodynamischen Gleichgewicht sprechen.

Wir untersuchen zunächst die „Zustandsbeziehung“, d. h. die Abhängigkeit der Dichte ρ von p und T . Es wird dabei sich zeigen, daß bei einigermaßen hohen Werten von Druck und Temperatur die besondere Natur des Stoffes von recht geringem Einfluß ist, so daß wir von einer Zustandsgleichung der Materie schlechthin sprechen können.

Die ausgezeichneten Marken in unseren ausgedehnten Skalen von Druck, Temperatur, Dichte usw. sind durch die der Natur aufgeprägten absoluten Maßstäbe bestimmt, also durch die Größen: Lichtgeschwindigkeit c , Wirkungsquantum h , Elementarladung e , Masse des Elektrons m und des Protons M , BOLTZMANNsche Konstante k . Man benutzt gelegentlich die „atomaren“ Einheiten: h , e , m , k ; die Einheit der Energie ist dann $\frac{m e^4}{h^2} = 4,31 \cdot 10^{-11}$ erg (27,1 eVolt, doppelte Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms); andere Einheiten dieses Maßsystems gibt Tabelle 1. Da das COULOMBSche Gesetz und damit die Elementarladung im Aufbau der Materie nur bei niedrigen Drucken und Temperaturen eine wesentliche Rolle spielt, sind diese Einheiten für uns verhältnismäßig nebensächlich. Wir benutzen häufiger die Einheiten h , c , m , k , also z. B. die Energieeinheit $m c^2 = 8,12 \cdot 10^{-7}$ erg (0,51 eM-Volt, Ruheenergie eines Elektrons). Für ganz extreme Verhältnisse kommen noch die Einheiten h , c , M , k in Betracht, also z. B. die Energieeinheit $M c^2 = 1,49 \cdot 10^{-3}$ erg (Ruheenergie eines Protons, genähert auch eines Neutrons). Eine Zusammenstellung der wichtigsten Einheiten gibt Tabelle 1. Als Dichteinheit ist dabei in den Maßsystemen mit der Masseneinheit m die Größe $M/\text{Volumen}$ eingeführt, da Elektronen immer nur zusammen mit schweren Teilchen vorkommen.

Wir sehen zunächst vom Vorhandensein eines *Gravitationsfeldes* ab, d. h. wir machen eine begriffliche Trennung zwischen der Energie der Materieteilchen im Gravitationsfeld und ihrem sonstigen Energieinhalt. Da aber sehr hohe Dichten und Drucke wohl nur durch Gravitation erzeugt werden können, ist nicht sicher, ob eine solche begriffliche Trennung für alle Werte der Zustandsvariablen erlaubt ist. Die Gravitationswirkung läßt sich aber dann begrifflich abtrennen, wenn die Energie der Teilchen im Gravitationsfeld klein ist gegen ihre Ruheenergie oder (anders ausgedrückt) das Gravitationspotential klein gegen c^2 . Man darf

Tabelle 1. Wichtige Einheiten für den Aufbau der Materie.

Grundeinheiten	h, e, m, k	h, c, m, k	h, c, M, k
Länge . . .	$\frac{h^2}{m e^2} = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	$\frac{h}{m c} = 3,84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$	$\frac{h}{M c} = 2,09 \cdot 10^{-14} \text{ cm}$
Dichte . . .	$\frac{M m^3 e^6}{h^6} = 11,3 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$	$\frac{M m^3 c^3}{h^3} = 2,92 \cdot 10^7 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$	$\frac{M^4 c^3}{h^3} = 1,82 \cdot 10^{17} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$
Energie . . .	$\frac{m e^4}{h^2} = 4,31 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$	$m c^2 = 8,12 \cdot 10^{-7} \text{ erg}$	$M c^2 = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ erg}$
Druck . . .	$\frac{m^4 e^{10}}{h^8} = 2,90 \cdot 10^8 \text{ Atm}$	$\frac{m^4 c^5}{h^3} = 1,41 \cdot 10^{19} \text{ Atm}$	$\frac{M^4 c^5}{h^3} = 1,62 \cdot 10^{32} \text{ Atm}$
Temperatur	$\frac{m e^4}{h^2 k} = 3,14 \cdot 10^5 \text{ Grad}$	$\frac{m c^2}{k} = 5,92 \cdot 10^9 \text{ Grad}$	$\frac{M c^2}{k} = 1,09 \cdot 10^{13} \text{ Grad}$

also einer Masse M nicht auf einen Abstand nahekomen, der mit der Länge $G M/c^2$ vergleichbar ist. Wir fügen den Einheiten der Tabelle 1 noch eine Masseneinheit astronomischer Größenordnung zu und eine Längeneinheit, indem wir die Einheiten der Dichte, also der Masse/Volumen, des Druckes, also der Energie/Volumen und damit auch des Potentials, also der Energie/Masse oder des Geschwindigkeitsquadrates aus der letzten Spalte beibehalten und die neuen Einheiten so wählen, daß die Masseneinheit im Abstand der Längeneinheit das Gravitationsfeld Eins hat. Wir erhalten die Masse (G ist die Gravitationskonstante):

$$\left(\frac{h c}{G}\right)^{3/2} \frac{1}{M^2} = 3,68 \cdot 10^{33} \text{ g},$$

das ist eine durchschnittliche Sternmasse, und die Länge

$$\frac{h^{3/2}}{G^{1/2} c^{1/2} M^2} = 2,72 \cdot 10^5 \text{ cm}.$$

Solange also Massen von der Größe der Sternmassen sich nicht auf Radien zusammendrängen, die mit dieser Länge vergleichbar sind, ist die Abtrennung der Gravitationswirkung erlaubt.

3. Irdische Drucke und Temperaturen. Unter gewöhnlichen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur sind einfache Stoffe entweder im „kondensierten“ Zustand oder sie bilden ein *Gas aus Molekeln*. Den Unterschied zwischen festem und flüssigem Zustand wollen wir als für unsere Übersicht geringfügig vernachlässigen. Die Molekeln des Gases zerfallen, wenn sie mehratomig sind, bei höheren Temperaturen in Atome. Auch darauf wollen wir jetzt nicht achten. Das Gas sei also ein ideales einatomiges Gas mit dem Druck

$$p = n k T$$

und der Energie pro Raumeinheit

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} n k T.$$

Für gröbere Betrachtungen können wir den kondensierten Zustand als Zustand konstanter Dichte

$$\rho = \rho_k$$

ansehen. Wir übergehen also das ganze interessante Gebiet der hohen Drucke, das BRIDGMAN (6) untersucht. Gas und Kondensat gehen bei höheren Temperaturen und Drucken stetig ineinander über; bei tieferen Temperaturen und Drucken sind sie aneinander grenzende „Phasen“, d. h. die Grenzlinie zwischen dem Gasgebiet und dem Kondensatgebiet im p - T -Zustandsdiagramm ist nicht eine Grenze der Existenzmöglichkeit, sondern bis zur Grenze ist eine der Phasen die thermodynamisch wahrscheinliche, jenseits der Grenze ist es die andere Phase. Auf der wärmeren Seite der Grenze ist das Gas wahrscheinlicher wegen des höheren statistischen „Gewichtes“ seiner Zustände, auf der kälteren Seite das Kondensat wegen der tieferen Energie. Diesen Wettstreit zwischen statistischem Gewicht und Energie untersucht man bei Benutzung der unabhängigen Variablen p und T mit Hilfe des „thermodynamischen Potentials“ $\Phi = E + pV - TS$ (E , V , S sind Energie, Volumen und Entropie einer gegebenen Stoffmenge). Sind N_k und N_g die Zahl der Atome im kondensierten und im Gaszustand, so ist (eiatomiges Gas, Gewicht \mathfrak{r} des Atomzustandes, konstante Atomwärme γ im kondensierten Zustand vorausgesetzt, unter Weglassung kleiner Größen):

$$\begin{aligned} E &= N_k \gamma T + N_g \left(\frac{3}{2} kT + Q \right) \\ pV &= N_g kT \\ S &= N_k \gamma + N_g k \left[\frac{5}{2} - \log \frac{(2\pi)^{3/2} h^3 p}{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}} \right]. \end{aligned}$$

Q ist dabei die Umwandlungswärme pro Atom (auf $T = 0$ extrapoliert) und μM die Atommasse. Das Minimum von

$$\Phi = N_g \cdot \left[kT \log \frac{(2\pi)^{3/2} h^3 p}{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}} + Q \right]$$

liegt auf seiten des Gases, wenn $\Phi < 0$ ist, und auf seiten des Kondensats, wenn $\Phi > 0$ ist; die Grenze verläuft bei

$$p = \frac{\mu^{3/2}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{M^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Unsere Abschätzung wird ungültig, wenn das Gas nicht mehr ideal ist, grob gesagt, wenn die Formel

$$e = \mu M \frac{p}{kT}$$

eine Gasdichte gäbe, die mit der des Kondensats vergleichbar wäre. In Wirklichkeit haben wir dann stetigen Übergang zwischen Gas und Kondensat mit keiner einfachen Zustandsgleichung. Für gröbere Betrachtungen idealisieren wir die Verhältnisse durch die Zustandsgleichung

$$e = \begin{cases} \mu M \frac{p}{kT} & \text{für } p \leq \frac{Qk}{\mu M} kT \quad \text{und} \quad p \leq \frac{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}}{(2\pi)^{3/2} h^3} e^{-\frac{Q}{kT}} \\ Qk & \text{für } p \geq \frac{Qk}{\mu M} kT \quad \text{oder} \quad p \geq \frac{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}}{(2\pi)^{3/2} h^3} e^{-\frac{Q}{kT}}. \end{cases}$$

Die Grenzlinien sind für $\rho_k = 8 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$, $Q \approx 100 \frac{\text{kcal}}{\text{g Atom}}$ und $\mu = 56$ in Abb. 2 eingetragen; sie entsprechen dem Eisen und den ihm benachbarten Elementen.

4. **Das Temperaturgebiet der Ionisierung.** Gehen wir zu noch höheren Temperaturen über, so werden die Atome allmählich ionisiert; das Gemisch aus Kernen und Elektronen hat dann zwar immer noch höhere Energie, aber viel höheres statistisches Gewicht als das Gas aus Atomen. Daß bei hohen Temperaturen schließlich ein Gas aus Elektronen und Kernen entsteht statt des Gases aus Atomen, darauf hat wohl zuerst JEANS (23) hingewiesen. Die allmähliche Ionisierung bei steigender Temperatur hat SAHA (37) im Hinblick auf Anwendungen auf die Sternatmosphären untersucht. Genaue Angaben über den Ionisierungsgrad unter verschiedenen Bedingungen machen FOWLER und GUGGENHEIM (18). Wir idealisieren den Vorgang durch die „chemische Formel“



und berechnen das thermodynamische Potential

$$\Phi = N_E \left[Q + kT \log \frac{(2\pi)^{3/2} h^3 p_E}{m^{3/2} (kT)^{5/2}} \right] + N_R \cdot kT \log \frac{(2\pi)^{3/2} h^3 p_R}{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}} + N_A \cdot kT \log \frac{(2\pi)^{3/2} h^3 p_A}{(\mu M)^{3/2} (kT)^{5/2}},$$

wo die Zeiger E, R, A sich auf Elektronen, Reste und Atome beziehen und p_E, p_R, p_A Partialdrücke sind; Q ist die Ionisierungsarbeit pro abgetrenntes Elektron. Führen wir für die „Konzentration“ $\frac{N_E}{N_E + N_R + N_A}$ die Abkürzung $[E]$ und entsprechende Abkürzungen $[R]$ und $[A]$ ein, so liegt das Minimum von Φ bei

$$[E] \cdot \sqrt{\frac{[R]}{[A]}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{m^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Die Hälfte ist ionisiert, wenn dieser Ausdruck gleich $\frac{Z+2}{Z}$ ist, also von der Größenordnung 1. Wir erhalten einen verhältnismäßig raschen Übergang von den Atomen zu dem Gemisch aus Resten und Elektronen in der Nähe der Grenzlinie

$$p = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{m^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3} e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Sie ist in Abb. 2 gezeichnet für $Q = \frac{1}{2} \frac{m e^4}{h^2}$, was für einige leichtere Atome ungefähr der Abtrennung der äußersten Elektronen entspricht und für $Q = \frac{26^2}{2} \frac{m e^4}{h^2}$, was der Abtrennung der innersten Elektronen bei Eisen entspricht. Für hohe Temperaturen wird die Grenzlinie unabhängig von Q , in atomaren Einheiten h, m, k (gleichgültig, ob als vierte Einheit e oder c gewählt wird): $p \approx \frac{1}{16} T^{5/2}$.

5. **Das Druckgebiet der Atomzerquetschung.** Wenn man einen festen Körper oder eine Flüssigkeit ähnlich zusammengedrückt oder ausgedehnt denkt, so ändert sich seine Energie in der in Abb. 1 angedeuteten Weise; der Zustand ohne äußere Kraft entspricht dem Minimum der Energie. Allgemein ist, wenn man von Wärmeerscheinungen absieht,

$$-dE = p dV.$$

Entsprechend dem starken Anstieg der Energie bei Verkleinerung des Volumens sind sehr hohe Drucke nötig, um den Körper merklich zusammenzudrücken. Diesen starken Anstieg der Energie kann man wie in allen Fällen, wo ein atomares System kleiner wird als seine gewöhnliche Ausdehnung, qualitativ so erklären, daß wegen des geringeren Volumens, das den einzelnen Elektronen zur Verfügung steht, die Impulse stark zunehmen. Nähert man den Zustand des Gebildes durch Zustände der einzelnen Elektronen an und sind die Elektronen hinreichend zahlreich, so kann jede Zelle des Phasenraumes (mit drei räumlichen und drei Impulsdimensionen) nach dem PAULI-Prinzip höchstens zwei Elektronen aufnehmen (FERMI-Statistik). Die auf diese Weise sich vermehrende „Nullpunktsenergie“ (weil ohne Temperatur vorhanden) der Elektronen wird schließlich groß gegen die Energie der COULOMBSchen Kräfte (die nur mit $\frac{1}{r}$ zunimmt); der

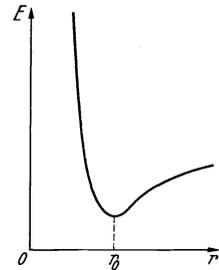


Abb. 1. Energie eines kondensierten Körpers bei ähnlicher Deformation.

Körper kann dann beschrieben werden als ein *ideales Gas aus Elektronen*, deren COULOMBSche Kräfte dadurch unwirksam gemacht sind, daß sie sich *in einer positiven Raumladung* (der Kerne) bewegen. Dieses Gas ist stark „entartet“, d. h. seine Nullpunktsenergie ist groß gegen den Energiebeitrag, der von der Temperatur herrührt. Der Beitrag der Kerne zu Druck und Energie ist dann geringfügig. Während das Verhalten der Materie bei gewöhnlichem Druck wesentlich von der betrachteten Stoffart abhängt, gleichen sich die Stoffe bei hohem Druck mehr und mehr einander an. Auf die Möglichkeit solcher Materie hat FOWLER (17) aufmerksam gemacht.

Eine genäherte Berechnung der Zunahme der Energie eines Kristallgitters beim Zusammendrücken und damit der Abhängigkeit des Volumens vom Druck ist mit der vereinfachenden Voraussetzung vieler Elektronen im Kraftfeld der Kerne (THOMAS-FERMISCHE statistische Methode) von SLATER und KRUTTER (39) durchgeführt worden. Für geringe Drucke ist die Annäherung wegen der groben Form der Berücksichtigung der COULOMBSchen Kräfte nicht gut; sie wird aber um so besser, je geringer der Einfluß der COULOMBSchen Kräfte ist, also bei hohen Drucken. Den Grenzübergang zum Elektronengas kann man anschließend an SLATER-KRUTTER durch ein geeignetes Entwicklungsverfahren durchführen und hat dann eine Zustandsgleichung $\varrho = \varrho(p)$ für das Übergangsgebiet.

Da sie reichlich verwickelt ist, wollen wir hier die Verhältnisse so schematisieren, daß wir für niedrige Drucke $\varrho = \varrho_k$, also konstant, setzen, für hohe Drucke das Verhalten des Elektronengases (Abschnitt 6) annehmen und die Grenzlinie so ziehen, daß $\varrho(p)$ stetig bleibt. Von der Temperatur hängt der Übergang erst dann merklich ab, wenn der Zustand der Elektronen nicht mehr entartet ist, wenn also kT in die Gegend der atomaren Energieeinheit kommt.

6. Das Elektronengas. In einem sehr großen Gebiet der Temperatur und des Druckes sind die Eigenschaften der Materie die eines *idealen Gases aus Elektronen*, dem soviel Kerne beigemischt sind, daß das Ganze elektrisch neutral ist. Wenn die Kernladung einigermaßen groß ist gegen die Ladung des Protons, so machen die Kerne wegen ihrer geringen Anzahl in der Zustandsgleichung nicht viel aus. Zu den Voraussetzungen des idealen Gases gehört, daß die COULOMBSche Energie gegen die kinetische Energie der Teilchen vernachlässigt werden kann; das ist nicht der Fall, wenn gleichzeitig die Temperatur und der Druck zu klein sind. Diese Fälle haben wir schon betrachtet; es bilden sich Atome (bei niedrigem Druck und höherer Temperatur) oder das Kondensat (bei niedriger Temperatur und höherem Druck). Bei höheren Drucken und Temperaturen wird der Einfluß der COULOMBSchen Kräfte bald vernachlässigbar klein, die Elektronenladung tritt nicht mehr in den Gleichungen auf. Auf der anderen Seite wird das Gebiet des idealen Elektronengases da begrenzt, wo die Kerne zerfallen, da dann die Zahl der beigemengten schweren Teilchen größer wird. Das macht aber noch verhältnismäßig wenig in der Zustandsgleichung aus (wohl aber im Energieinhalt). Zu Ende ist aber das Gebiet des Elektronengases, wenn Vorgänge auftreten, die die Zahl der Elektronen einer betrachteten Materiemenge verändern (Umwandlung von Elektronen und Protonen in Neutronen, Umwandlung von Strahlung in Elektronen und Positronen). Zu Ende wäre das Gebiet des idealen Elektronengases auch bei so hohen Dichten, daß die Teilchen einander auf die Entfernungen nahekommen, wo die nichtcoulombschen Kräfte, die im Kernaufbau wirksam sind, wesentlich werden. Die anderen genannten Begrenzungen treten jedoch früher auf, so daß das Analogon zur VAN DER WAALSSchen Abänderung der Zustandsgleichung der gewöhnlichen Gase beim Elektronengas nicht auftritt.

Für die Aufstellung der Zustandsgleichung ist das PAULI-Prinzip wichtig; es hat zur Folge, daß auch bei der Temperatur Null die Elektronen eine kinetische Energie haben. Bei sehr großer Geschwindigkeit der Elektronen hat man ferner die relativistische Form der Mechanik zu beachten. Eine für das ganze Gebiet gültige Zustandsgleichung ist mathematisch sehr verwickelt. Sie ist einfach in den vier Grenzfällen, wo einerseits die Nullpunktsenergie groß ist gegen den thermischen Energieanteil (entartetes Gas) oder das Umgekehrte der Fall ist (nichtentartetes Gas), wo andererseits die Geschwindigkeit der Elektronen klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist (nichtrelativistisches Gas) oder fast

gleich der Lichtgeschwindigkeit ist (relativistisches Gas). Wir geben Zustandsgleichung, Energieinhalt und thermodynamisches Potential $\Phi = E + pV - TS$ für diese vier Fälle an (7, 14, 17, 33, 41, 44).

Nichtrelativistisches nichtentartetes Gas:

$$p = nkT$$

$$E = \frac{3}{2}pV$$

$$\Phi = nV \cdot kT \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p}{m^{3/2} (kT)^{5/2}}.$$

Wenn wir unter n die Zahl der Elektronen in der Raumeinheit verstehen, so geben die Gleichungen den Anteil der Elektronen an Energie, Druck und thermodynamischem Potential an (auch hinter dem \log in Φ ist p der Partialdruck). Da die Kerne in unserem Fall auch sicher nicht-relativistisch und nichtentartet sind, können wir die beiden ersten Gleichungen auch so auffassen, daß n die Gesamtteilchenzahl in der Raumeinheit ist, sie geben dann die gesamte Translationsenergie und den gesamten Druck an. Man kann dann n durch die Dichte ausdrücken

$$n = \frac{\rho}{\mu M},$$

wo μM die im Mittel auf ein Teilchen entfallende Masse ist. Bei einem Gas aus Elektronen und Protonen ist also $\mu = \frac{1}{2}$; bei einem Gas aus schweren Kernen und Elektronen ist μ etwas größer als 2.

Nichtrelativistisches entartetes Gas:

$$p = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3}}{5} \cdot \frac{h^2}{m} \cdot n^{5/3}$$

$$E = \frac{3}{2}pV$$

$$\Phi = \frac{5}{2}pV.$$

Dabei ist n die Zahl der Elektronen in der Raumeinheit. Der Beitrag der Kerne ist außer bei Wasserstoff sehr gering; er hängt davon ab, ob die Kerne auch entartet sind oder nicht.

Relativistisches nichtentartetes Gas:

$$p = nkT$$

$$E = 3pV$$

$$\Phi = nV \cdot kT \log \frac{\pi^2 h^3 c^3 p}{2 (kT)^4}.$$

In den Gleichungen ist wieder nur der Anteil der Elektronen ausgedrückt. Setzt man

$$n = \frac{\rho}{\mu M},$$

so beschränkt man sich auf dem Fall, wo die Zunahme der Nullpunktsenergie der Elektronen (die größer als mc^2 ist) gegenüber Mc^2 noch nicht ins Gewicht fällt.

Relativistisches entartetes Gas:

$$p = \frac{3^{1/3} \pi^{2/3}}{2^2} \cdot hc \cdot n^{4/3}$$

$$E = 3 p V$$

$$\Phi = 4 p V.$$

Die Zustandsgleichung des Übergangsbereiches vom nichtrelativistischen nichtentarteten zum nichtrelativistischen entarteten Gas hat FERMI (14) angegeben. Die Zustandsgleichung für den Übergang vom nichtrelativistisch entarteten zum relativistisch entarteten Gas gaben STONER (41) und CHANDRASEKHAR (7). Man kann aber ohne allzu große Fehler die Verhältnisse so schematisieren, daß man eine der drei oben angegebenen Zustandsgleichungen als gültig annimmt und die Gültigkeitsgebiete so abgrenzt, daß die Variablen p , T , ϱ stetig bleiben. Die Grenze zwischen nichtentartetem und nichtrelativistisch entartetem Gebiet verläuft dann da, wo

$$n = \frac{p}{k T} = \left(\frac{5 m p}{3^{2/3} \pi^{4/3} h^2} \right)^{3/5},$$

also

$$p = \frac{5^{3/2} m^{3/2}}{3 \pi^2 h^3} (k T)^{5/2}$$

ist. Die Grenze zwischen nichtentartetem und relativistisch entartetem Gebiet erhalten wir entsprechend bei

$$p = \frac{2^6}{3 \pi^2} \frac{1}{h^3 c^3} (k T)^4,$$

die Grenze zwischen den beiden entarteten Gebieten bei

$$p = \frac{5^4}{2^{10} 3 \pi^2} \frac{m^4 c^5}{h^3}.$$

Der „Tripelpunkt“ zwischen den drei Gebieten liegt also bei

$$p = \frac{5^4}{2^{10} 3 \pi^2} \frac{m^4 c^5}{h^3} = 0,021 \cdot \frac{m^4 c^5}{h^3} = 2,9 \cdot 10^{17} \text{ Atm}$$

$$T = \frac{5}{2^4} \frac{m c^2}{k} = 0,31 \cdot \frac{m c^2}{k} = 1,8 \cdot 10^9 \text{ Grad}$$

$$\varrho = \frac{5^3 \mu}{2^6 3 \pi^2} \frac{M m^3 c^3}{h^3} = 0,067 \cdot \mu \frac{M m^3 c^3}{h^3} = \mu \cdot 2,0 \cdot 10^6 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$$

in der Nähe der durch h , c , m , k definierten Einheiten (Tabelle 1).

Als Grenze zwischen Kondensat und entartetem Elektronenga (Abschnitt 5) erhalten wir

$$p = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3}}{5 \mu^{5/3}} \left(\frac{\varrho_k}{M m^3 e^6 / h^6} \right)^{5/3} \frac{m^4 e^{10}}{h^8} = 1,9 \cdot \frac{1}{\mu^{5/3}} \left(\frac{\varrho_k}{M m^3 e^6 / h^6} \right)^{5/3} \frac{m^4 e^{10}}{h^8}.$$

Diese Grenze bestimmt zusammen mit der Grenze gegen das nicht-entartete Elektronengas einen weiteren „Tripelpunkt“

$$T = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3}}{5 \mu^{2/3}} \left(\frac{\rho_k}{M m^3 e^6 / h^6} \right)^{2/3} \frac{m e^4}{h^2 k} = 1,9 \cdot \frac{1}{\mu^{2/3}} \left(\frac{\rho_k}{M m^3 e^6 / h^6} \right)^{2/3} \frac{m e^4}{h^2 k}$$

$$\rho = \rho_k$$

in der Nähe der durch h , e , m , k definierten Einheiten. Mit $\mu = 2$, $\rho_k = 8 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} = 0,7 \cdot \frac{M m^3 e^6}{h^6}$ liegt er bei $9,6 \cdot 10^7 \text{ Atm}$ und $3,0 \cdot 10^5 \text{ Grad}$.

Die hier berechneten Grenzen sind in Abb. 2 eingetragen zusammen mit dem früher angegebenen Gebiet der Ionisierung des Gases aus

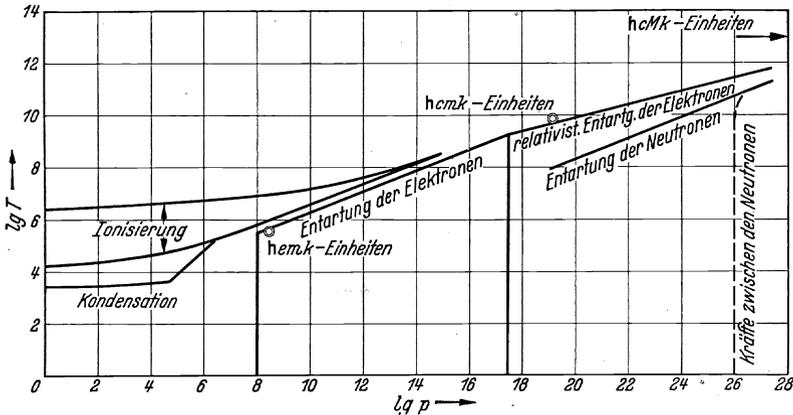


Abb. 2. Wichtige Grenzlinien im p - T -Zustandsdiagramm (logarithmische Skalen).

Atomen. Man sieht, daß zwischen der berechneten Ionisierungsgrenze und der Entartungsgrenze des Elektronengases (sie unterscheiden sich für hohe Drücke um einen Faktor $\frac{10^{3/2}}{3 \pi^{1/2}} = 6,0$ in p) ein schmaler Raum bleibt. In Wirklichkeit haben wir also dort ein Übergangsgebiet zwischen entartetem Elektronengas und teilweise ionisiertem Atomgas. Da wenig ionisiertes Atomgas bei diesen Drucken nicht mehr als ideales Gas angesehen werden kann, haben wir ziemlich verwickelte Verhältnisse. Bei stärkerer, aber nicht vollkommener Ionisation kann man das Ganze als ein Elektronengas mit hochionisierten Atomresten darin ansehen, was gegenüber dem Elektronengas mit Kernen eine kleine Vergrößerung von μ bedeutet. Auch im entarteten Gebiet selbst bezeichnet eine geringe Zunahme von μ bei Annäherung an den gewöhnlichen kondensierten Zustand die Verhältnisse besser als konstantes μ .

7. Das Neutronengas. Das Gebiet, wo die Materie als Elektronengas angesehen werden kann, ist nach der Seite hoher Drücke und Temperaturen dadurch begrenzt, daß schließlich die Kerne umgewandelt werden. Zur Berechnung dieser Verhältnisse brauchen wir die Eigenschaften eines Gases, das aus Elektronen, Kernen, Protonen und Neutronen besteht. Die Eigenschaften lassen sich aus den Angaben des Abschnittes 6 unter

Berücksichtigung der anderen Massen entnehmen. Für ein Gas, das nur aus Neutronen besteht, erhalten wir im nichtrelativistischen nicht-entarteten Zustand

$$p = nkT \quad n = \frac{\rho}{M}$$

$$\Phi = nV \cdot kT \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p}{M^{3/2} (kT)^{5/2}},$$

im nichtrelativistisch entarteten Zustand

$$p = \frac{3^{2/3} \pi^{4/3} h^2}{5} \frac{\rho^2}{M} n^{5/3}$$

$$\Phi = \frac{5}{2} pV.$$

Ersetzen wir wieder das Übergangsgebiet durch eine Grenze, wo die eine Gleichung stetig an die andere grenzt, so ist diese Grenze

$$p = \frac{5^{3/2} M^{3/2}}{3\pi^2 h^3} (kT)^{5/2};$$

sie ist in Abb. 2 eingezeichnet. Wir werden nachher sehen, daß es ein Gebiet sehr hoher Drucke gibt, wo die Materie sich wie ein Neutronengas verhält.

Bei so hohen Drucken haben wir darauf zu achten, ob die Voraussetzung des idealen Gases nicht dadurch ungültig wird, daß der Beitrag der Kräfte zwischen den Teilchen nicht mehr unmerklich klein ist. Wir wissen aus dem Bau der Kerne, daß zwischen Protonen und Neutronen Kräfte wirken, wenn diese Teilchen sich auf etwa 10^{-13} cm nahe kommen, und es gibt auch Gründe für die Annahme, daß bei diesen Abständen Kräfte zwischen Neutronen und Neutronen auftreten. Um vorsichtig zu sein, wollen wir unser Gasgebiet da abschließen, wo die Teilchen sich auf solche Entfernungen nahe kommen, beim Neutronengas also mit

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3} \approx 10^{-13} \text{ cm bis } 10^{-12} \text{ cm,}$$

das entspricht etwa 10^{24} bis 10^{28} Atmosphären Druck. Über das Verhalten bei etwas höheren Drucken wissen wir zunächst nichts, wegen unserer geringen Kenntnis der Kräfte zwischen den Teilchen. Bei extrem hohen Drucken muß aber schließlich die Energiedichte groß werden gegen die Dichte der Ruheenergie nMc^2 , so daß wir den bisher als Energie E gerechneten Überschuß über die Ruheenergie gleich der gesamten relativistischen Energie setzen können

$$\frac{E}{V} = \rho c^2$$

(bei einer Wägung würde ja die gesamte Energie gemessen). Wenn alle Teilchen sich ungefähr mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, so ist der Druck

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{1}{3} \rho c^2.$$

In diesem Gebiet kennen wir also wieder die Zustandsgleichung, sie ist für jede Art Materie dieselbe [J. v. NEUMANN, in (7)]. Es ist aber zweifel-

haft, ob dieses Ergebnis noch einen Sinn hat, da man so hohe Drucke nur mit großen gravitierenden Massen erzeugen kann. Es würde dabei die Energie der Teilchen im Gravitationsfeld von der Größenordnung ihrer Ruheenergie (vgl. Abschnitt 2 und 17).

8. Das Gebiet der Kernumwandlungen. Wenn unter verschiedenen möglichen Zuständen einer ist, dessen Energie tiefer und dessen statistisches Gewicht größer ist als bei den andern, so tritt er im thermodynamischen Gleichgewicht auf. Ebenso wenn er trotz etwas höherer Energie sehr viel größeres statistisches Gewicht oder trotz etwas geringem statistischem Gewicht sehr viel tiefere Energie hat.

Auf Grund unserer Kenntnis vom Kernbau müssen wir annehmen, daß ein schwerer Kern durch Abgabe von Protonen oder Neutronen in einen leichteren übergehen kann oder ganz in Protonen und Neutronen zerlegt werden kann. Von anderen Prozessen wollen wir zunächst absehen. Bei tiefen Temperaturen kommt es nur auf die Energien an, im thermodynamischen Gleichgewicht kommen also nur die Kerne tiefster Energie vor. Das sind Kerne von Atomgewichten in der Gegend von 100. Daß in Wirklichkeit die Materie bei tiefen Temperaturen auch andere Kerne enthält, ist ein Zeichen der Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht. In der Tat gibt es bei tiefen Temperaturen keinen Prozeß, der das Gleichgewicht herstellen hilft. Bei hohen Temperaturen wird das statistische Gewicht eines (elektrisch neutralen) Gases aus Protonen, Neutronen und Elektronen zunehmend größer im Vergleich zum statistischen Gewicht eines Gases aus schwereren Kernen und Elektronen. Dieser Vorteil des Gases aus leichteren Teilchen überwiegt schließlich den Nachteil der höheren Energie. Bei hohen Temperaturen werden schließlich im thermodynamischen Gleichgewicht keine schweren Kerne mehr vorkommen.

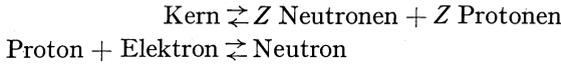
Aus der Erfahrung des β -Zerfalls von Kernen mußte man schließen, daß sich Protonen in Neutronen umwandeln können unter Aufnahme von Elektronen oder Abgabe von Positronen. Da ein Neutron höhere Energie hat als ein Proton plus Elektron, kommt für eine Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichtes zunächst der Prozeß



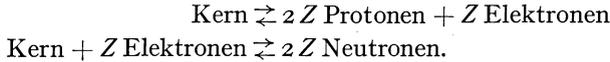
in Betracht. Bei höheren Temperaturen (wo keine schweren Kerne existieren) ist für die Protonen plus Elektronen die höhere thermische Energie (wegen der doppelten Teilchenzahl) ungünstig, die geringere Eigenenergie und das größere statistische Gewicht günstig. Bei tieferen Temperaturen, wo es nur auf die Energie ankommt, ist die hohe Nullpunktsenergie der Elektronen ungünstig. Es kann bei hohen Drucken günstig sein, wenn die vorhandenen Elektronen mit den vorhandenen Kernen sich zu Neutronen umsetzen [STERNE (40)].

Eine genaue Durchrechnung der Verhältnisse ist sehr verwickelt, da wir eigentlich alle möglichen Kernarten zu berücksichtigen hätten.

Wir werden aber das Wesentliche richtig treffen, wenn wir außer Protonen und Neutronen nur eine Art Kerne annehmen, sie sollen aus Z Protonen und Z Neutronen bestehen. Wir schematisieren also durch Annahme der möglichen Reaktionen



und damit auch der Reaktionen



Da wir die Umwandlungsprozesse in Gebieten verschiedener Zustandsgleichungen der Teilchen erwarten, haben wir unter Weglassung weniger wichtiger Fälle die Rechnung für folgende Fälle durchzuführen:

- a) Elektronen und schwere Teilchen nichtrelativistisch nichtentartet;
- b) Elektronen und schwere Teilchen nichtentartet, Elektronen relativistisch, schwere Teilchen nichtrelativistisch;
- c) Elektronen relativistisch entartet, schwere Teilchen nichtrelativistisch nichtentartet;
- d) Elektronen relativistisch entartet, schwere Teilchen nichtrelativistisch entartet.

Im Falle a) ist bei gegebenen Werten von p und T das Minimum des thermodynamischen Potentials

$$\begin{aligned} \Phi = N_E \left[k T \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p_E}{m^{3/2} (\hbar T)^{5/2}} - Q \right] + N_P \cdot k T \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p_P}{M^{3/2} (\hbar T)^{5/2}} + \\ + N_N \cdot k T \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p_N}{M^{3/2} (\hbar T)^{5/2}} + N_K \left[k T \log \frac{\pi^3 h^6 p}{M_K^3 a^3 (\hbar T)^4} - 2 Z R \right] \end{aligned}$$

aufzusuchen. Dabei sind N_E , N_P , N_N , N_K die Anzahlen der Elektronen, Protonen, Neutronen und Kerne, p_E , p_P , p_N , p_K die entsprechenden Partialdrucke, M_K die Kernmasse und a eine Länge von Kerngröße. Im letzten Glied ist berücksichtigt, daß die Kerne bei den in Betracht kommenden Temperaturen rotieren; doch macht dies praktisch nichts aus. Um Q ist die Ruheenergie eines Neutrons höher als die eines Protons plus Elektron; um $2 Z R$ ist die Ruheenergie von Z Neutronen und Z Protonen höher als die eines Kernes. Man erhält für die Anzahlen der einzelnen Teilchen Gleichungen von der Art, wie sie bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen gelten. Für Temperaturen $T \geq \frac{R}{\hbar}$ erhält man keine Kerne mehr. Für nicht zu hohe Drucke erhält man nur Protonen und Elektronen, für hohe Drucke (und nicht zu hohe Temperaturen) nur Neutronen. Im Falle b) ist das Ergebnis ein ähnliches, wenn man von extrem hohen Drucken absieht. Im Falle c) erstreckt sich das Gebiet der Neutronen bei hohen Drucken auch zu tiefen Temperaturen hinunter. Den interessanten Fall d) wollen wir ausführlicher

behandeln. Es ist hier einfacher V und T als unabhängige Variable anzusehen. Dann ist das thermodynamische Gleichgewicht dadurch bestimmt, daß die freie Energie, die hier gleich der Energie ist, ein Minimum hat. Es ist

$$\frac{E}{V} = \frac{3^{4/3} \pi^{2/3}}{2^2} h c n_E^{4/3} - Q n_E + \frac{3^{5/3} \pi^{4/3} h^2}{2 \cdot 5} \left[\frac{1}{M} n_P^{5/3} + \frac{1}{M} n_N^{5/3} + \frac{1}{M_K} n_K^{5/3} \right] - 2 Z R n_K;$$

dabei ist $n_E = n_P + Z n_K$. Beim Aufsuchen des Minimums ist $n_P + n_N + 2 Z n_K$ konstant zu halten. Bei geringen Werten dieser Zahl ist im Minimum $n_P = n_N = 0$. Neutronen treten zum erstenmal auf, wenn

$$n_E = \frac{1}{3} \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{h^3 c^3} (2 R + Q)^3$$

ist, bei noch größerer Dichte verschwinden Kerne und Elektronen rasch. Die Umwandlung der Materie in Neutronen geschieht ziemlich plötzlich bei dem Druck

$$p = \frac{1}{12} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{2 R + Q}{m c^2} \right)^4 \cdot \frac{m^4 c^5}{h^3}.$$

Aus den bekannten Atomgewichten folgt R

zu etwa $0,008 \cdot M c^2$ oder $15 m c^2$. Der Massenunterschied von Neutron und Proton ist nur ganz unsicher bekannt. Mit dem „Atomgewicht“ des Neutrons $1,0085 \pm 0,0005$ (3, 15) und des Protons plus Elektrons $1,0080$ erhalten wir $Q \approx m c^2$ mit einer Unsicherheit, die ebenso groß ist. Wir erhalten so die Umwandlung in Neutronen bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{23}$ Atmosphären, also bei einem Druck, wo man Elektronen oder Neutronen noch als ideales Gas betrachten kann. Die Abhängigkeit der Dichte vom Druck für die Gleichgewichtsmischung

$$p = \frac{3^{1/3} \pi^{2/3}}{4} h c n_E^{4/3} + \frac{3^{2/3} \pi^{4/3}}{5} \frac{h^2}{M} n_N^{5/3}$$

mit der aus der Gleichgewichtsbedingung folgenden Beziehung zwischen n_E und n_N und

$$p = \mu M n_E + M n_N; \quad \mu = 2,0$$

gibt Abb. 3 an. Bei Drucken unterhalb der Umwandlung in Neutronen ist die Materie ziemlich kompressibel (aber weniger als das ideale nicht-entartete Gas), bei der Umwandlung selbst ist sie ein Stück weit viel stärker kompressibel, um bei noch höheren Drucken etwas weniger kompressibel zu werden als vorher.

Unter Benutzung der vier gerechneten Fälle läßt sich der wirkliche Verlauf der Grenzen zwischen den Gebieten der Elektronen und Kerne, der Elektronen und Protonen, der Neutronen mit geringer Unsicherheit angeben. Die Gebiete sind in Abb. 4 angegeben. Eine Änderung von Q würde die Figur kaum beeinflussen. Für hohe Temperaturen haben

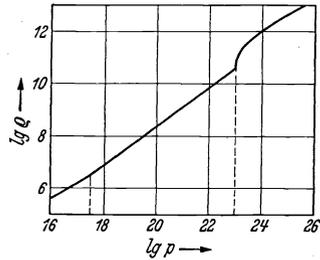


Abb. 3. Verlauf der Dichte in der Nähe der Umwandlung in Neutronen.

wir noch Ergänzungen anzubringen; der Strahlungsdruck darf r weggelassen werden, ebenso darf man die Möglichkeiten, Protone Neutronen und Positronen umzuwandeln oder aus Strahlung Elektro Protonen zu erzeugen, nicht ganz vergessen.

Wir haben bisher das thermodynamische Gleichgewicht betrach ohne auf die Prozesse zu achten, die es herstellen helfen. Bei ti Temperaturen wandeln sich erfahrungsgemäß Kerne nicht um; weichungen vom Gleichgewicht können sich also (praktisch) unenc

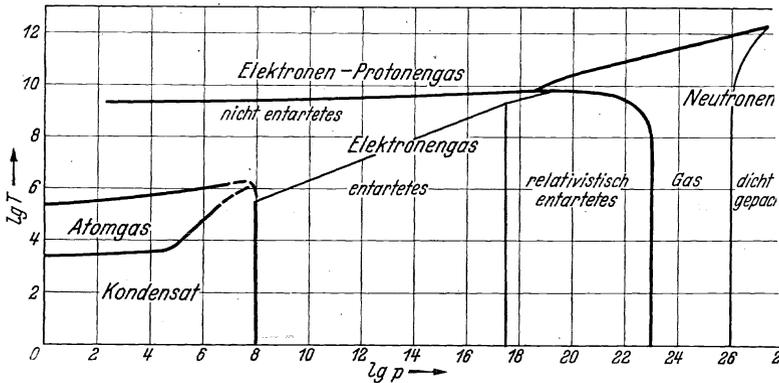


Abb. 4. Zustandsgebiete der Materie.

lange halten. Bei den hohen Temperaturen und Drucken, wo das Gleichgewicht auf der Seite der Protonen oder Neutronen liegt, haben alle Teilchen so hohe Energien, daß Umwandlungsprozesse häufig stattfinden können. Dort wird also das Gleichgewicht auch hergestellt werden.

9. Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht. Bei tiefen Temperaturen und geringen Drucken gibt es keinen Prozeß, der nicht-radioaktive Kerne umwandelt. Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht in der Zusammensetzung der Kerne, wie das Vorkommen leichter Kerne, können nicht beseitigt werden. Der Grund dafür, daß leichte Kerne sich nicht zu schweren vereinigen, ist die COULOMBSCH-Abstoßung der Kerne, die verhindert, daß sie sich zu nahe kommen. Erst bei großen Geschwindigkeiten der Teilchen wird das anders. Für ein einfaches Modell des Kernes haben GAMOW (20) sowie ATKINSON und HOUTERMANS (2) die Wahrscheinlichkeit des Eindringens eines geladenen Teilchens in einen schweren Kern der Ladung Ze berechnet. Für den zunächst in Betracht kommenden Geschwindigkeitsbereich wird die Eindringungswahrscheinlichkeit eines Protons pro Stoß

$$e^{-2Z \frac{e^2}{h v}} = e^{-\sqrt{2} Z \sqrt{\frac{M e^4 / h^2}{\epsilon}}},$$

wo v die Geschwindigkeit des Protons ($\frac{e^2}{h}$ die atomare Geschwindigkeitseinheit) oder ϵ seine kinetische Energie ist. Wenn diese Energie die

$Z^2 \frac{M}{m}$ -fache der Einheit $\frac{m e^4}{h^2}$ oder (falls der Vorgang im Temperaturgleichgewicht stattfindet) wenn die Temperatur das $Z^2 \frac{M}{m}$ -fache der Einheit $\frac{m e^4}{h^2 k}$ ($3 \cdot 10^{-5}$ Grad) erreicht, nähert sich die Wahrscheinlichkeit der Eins. Bei einer Temperatur von $4 \cdot 10^7$ Grad (die als im Innern der Sterne herrschend angenommen wird) erhalten ATKINSON und HOUTERMANS als mittlere (unter Berücksichtigung der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung) Eindringungswahrscheinlichkeit eines Protons pro Stoß mit einem Li-Kern 10^{-10} , für einen Ne-Kern nur noch 10^{-24} . Ein eingedrungenes Proton braucht nicht notwendig zur Umwandlung des Kernes in einen schwereren zu führen. Die experimentellen Ergebnisse über Umwandlung leichter Elemente durch Beschießung mit Protonen scheinen aber zu zeigen, daß die Umwandlungswahrscheinlichkeit nicht viel kleiner ist als die gerechnete Eindringungswahrscheinlichkeit.

Bei Temperaturen um $4 \cdot 10^7$ Grad würden also Protonen neben Li-Kernen nur in äußerster Verdünnung längere Zeit bestehen können; neben Ne-Kernen könnten sie in Dichten der Größenordnung 1 gr/cm^3 Zeiträume existieren, die mit der Lebensdauer eines Sternes vergleichbar sind. Auf die Bedeutung dieser Umstände für den Energieinhalt und für Energieumsetzungen in Materie, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, und für die Energieerzeugung in Sternen kommen wir nachher zurück.

10. Die Strahlung. Ein mit Materie gefülltes oder leeres Volumen enthält auch eine Strahlung. Beim Temperaturgleichgewicht hat sie im Vakuum die Energiedichte

$$\frac{E}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(k T)^4}{h^3 c^3} = a T^4.$$

Die Strahlung übt einen Druck

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k T)^4}{h^3 c^3} = \frac{a}{3} T^4$$

aus. Die Energie ist nach dem PLANCKSchen Gesetz auf die verschiedenen Frequenzen verteilt. Das Maximum der Energie im Wellenlängenintervall liegt bei der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2 \pi}{4,965} \frac{h c}{k T},$$

für die Temperatur $\frac{m c^2}{k}$ ($5,9 \cdot 10^9$ Grad) also in der Nähe der „COMPTON-Wellenlänge“ $\frac{2 \pi h}{m c}$ ($2,4 \cdot 10^{-10}$ cm).

Ist das betrachtete Volumen mit Materie erfüllt, so ist die Trennung in Energie der Strahlung und Energie der Materie nur bei geringer Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie durchführbar. Wenn die Materie z. B. nicht absorbiert und ihr optisches Verhalten durch eine Lichtgeschwindigkeit v oder einen Brechungsindex $n = \frac{c}{v}$ beschrieben

werden kann, so ist

$$\frac{E}{V} = \frac{\pi^2}{15} \cdot \frac{c^3}{v^3} \cdot \frac{(k T)^4}{h^3 c^3}.$$

In einem Atomgas ist $n^2 - 1$ von der Größenordnung des Verhältnisses des von den Atomen eingenommenen Volumens zum Gesamtvolumen, also klein. Auch in einem Gas aus Elektronen und Kernen ist die Wechselwirkung von Strahlung und Materie klein, solange es nicht entartet ist und solange die Temperatur nicht in die Nähe von $\frac{m c^2}{k}$ kommt.

Ziehen wir in unserem p - T -Diagramm (Abb. 2 und 4), das bisher nur den von der Materie herrührenden Druck angibt, die Gerade

$$p = \frac{(k T)^4}{h^3 c^3},$$

so kommt auf dieser Geraden zu dem angegebenen Druck der Materie noch ein Strahlungsdruck, der etwa $\frac{1}{5}$ davon ist. Unterhalb dieser Geraden kann der Strahlungsdruck vernachlässigt werden (da n mit T^4 geht, der Materiedruck höchstens mit T). An der fast auf dieser Geraden liegenden Grenze zwischen nichtentartetem und relativistisch entartetem Elektronengas

$$p = \frac{64}{3 \pi^2} \frac{(k T)^4}{h^3 c^3}$$

ist das Verhältnis von Strahlungsdruck zu Materiedruck

$$\frac{p_{\text{rad}}}{p_{\text{mat}}} = \frac{\pi^4}{15 \cdot 64} \approx \frac{1}{10},$$

wenn man dort wie im Vakuum rechnet. Oberhalb der Geraden

$$p = \frac{(k T)^4}{h^3 c^3}$$

überwiegt bald der Strahlungsdruck den Materiedruck. Geben wir im p - T -Diagramm den Gesamtdruck an, so wird das Diagramm durch die Gerade

$$p = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k T)^4}{h^3 c^3}$$

begrenzt (Abb. 5), da bei gegebener Temperatur der Gesamtdruck nicht kleiner sein kann. Bei Annäherung an die Grenze nimmt die Dichte der Materie rasch ab. Die Energie der Strahlung hat aber auch eine Masse und damit eine Massendichte:

$$\varrho = \frac{1}{c^2} \frac{E}{V} = \frac{3p}{c^2};$$

das strahlende Vakuum hat also dieselbe Zustandsgleichung wie die relativistische Materie. In dem Gebiet, wo die schweren Materieteilchen Geschwindigkeiten wesentlich unter der Lichtgeschwindigkeit haben, ist der Gesamtdruck

$$p = p_{\text{rad}} = p_{\text{mat}} = \frac{c^2}{3} \varrho_{\text{rad}} + \frac{k T}{\mu M} \varrho_{\text{mat}};$$

in dem Gebiet, wo die schwereren Teilchen im wesentlichen Lichtgeschwindigkeit haben, ist

$$p = p_{\text{rad}} + p_{\text{mat}} = \frac{c^2}{3} (\varrho_{\text{rad}} + \varrho_{\text{mat}}) = \frac{c^2}{3} \varrho.$$

Das Gebiet, wo Strahlungsdruck und Materiedruck vergleichbar sind, ist in unserem p - T -Diagramm sehr schmal. Damit verliert auch die Schwierigkeit an Bedeutung, daß wir bei starker Wechselwirkung von Strahlung und Materie über die Energiedichte der Strahlung nichts Einfaches angeben können.

Nach der Entdeckung des Positrons hat die Folgerung aus der DIRACschen Theorie des Elektrons an Wahrscheinlichkeit zugenommen, daß aus Strahlung genügend hoher Frequenz

$$h \omega \geq 2 m c^2; \quad \lambda \leq \pi \frac{h}{m c}$$

Positronen und Elektronen entstehen können. Unter Berücksichtigung dieser Umwandlungsmöglichkeit gibt es im thermodynamischen Gleichgewicht bei tieferen Temperaturen neben Strahlung und Elektronen keine Positronen; bei höheren Temperaturen bilden sich Paare von Positronen und Elektronen aus Strahlung. Prozesse, die das Gleichgewicht herstellen, gibt es. Das thermodynamische Potential Φ der reinen Strahlung ergibt sich aus der Entropie

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V$$

zu Null. Wenn N_+ und N_- die Anzahlen der Positronen und der Elektronen ist, und p_+ und p_- die Partialdrucke, so gilt für das Gesamtsystem

$$\Phi = N_+ \left[m c^2 + k T \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p_+}{m^{2/2} (k T)^{5/2}} \right] + N_- \left[m c^2 + k T \log \frac{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3 p_-}{m^{3/2} (k T)^{5/2}} \right].$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist also

$$p_+ p_- = \frac{m^3}{2 \pi^3 h^6} (k T)^5 e^{-\frac{2 m c^2}{k T}},$$

d. h. Paarerzeugung tritt wesentlich auf, wenn

$$\frac{p}{(k T)^{5/2}} > \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3} e^{-\frac{m c^2}{k T}}$$

ist. Wir vergleichen den durch die Paarerzeugung bedingten Druck

$$p_{\text{mat}} = \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^{3/2} h^3} (k T)^{5/2} e^{-\frac{m c^2}{k T}}$$

mit dem Strahlungsdruck

$$p_{\text{rad}} = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k T)^4}{h^3 c^3}.$$

Das Verhältnis

$$\frac{p_{\text{mat}}}{p_{\text{rad}}} = \frac{45}{2^{1/2} \pi^{7/2}} \left(\frac{m c^2}{k T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m c^2}{k T}}$$

beträgt im Maximum etwa $\frac{1}{10}$, so daß die Paarerzeugung an unserem Gesamtbild kaum etwas ändert. Andeutungen über einen geringen Einfluß der Paarerzeugung auf die Zustandsgleichung machen CHANDRASEKHAR und ROSENFELD (8).

Für einen hypothetischen Vorgang der Erzeugung von positiven und negativen Teilchen von Protonenmasse können wir entsprechend das Gleichgewicht rechnen. Solche Paare kämen erst dann wesentlich vor, wenn $h T > M c^2$ geworden ist.

In Abb. 5 ist die Dichte ρ (angegeben ist der Zehnerlogarithmus der in gr/cm^3 gemessenen Dichte) als Funktion der Temperatur T und des

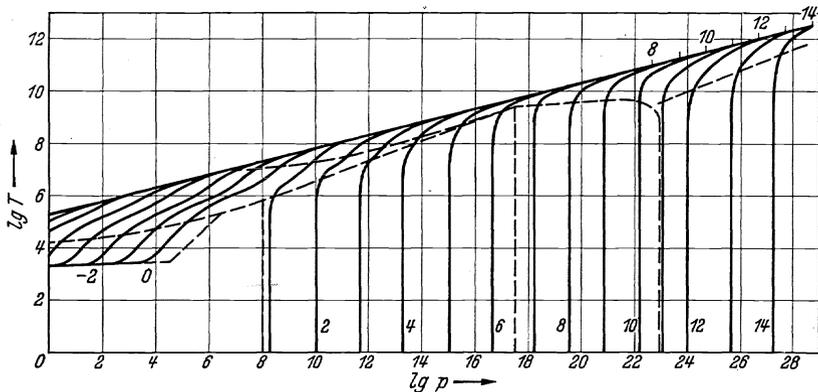


Abb. 5. Dichte der Materie im p - T -Diagramm (mit Berücksichtigung der Strahlung).

Gesamtdruckes p (aus Materiedruck und Strahlungsdruck) für Materie und Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht eingezeichnet. Von tieferen Drücken abgesehen gilt die Abb. 5 für Materie schlechthin; bei tieferen Drücken sind etwa die Verhältnisse des Eisens gezeichnet.

In Abb. 6 ist die Fläche, die zusammengehörige Werte von p , T , ρ verbindet, als Blockdiagramm perspektivisch dargestellt. Beschreiben wir das Verhalten der Materie in großen Zügen durch *Kompressibilität* und *thermischen Ausdehnungskoeffizienten*, so ist die Materie mit Ausnahme des gewöhnlichen kondensierten Zustandes ziemlich kompressibel, aber im allgemeinen weniger kompressibel als das nichtentartete ideale Gas, die thermische Ausdehnung ist in weiten Bereichen (den entarteten) fast Null, bei höheren Temperaturen ist sie die des nichtentarteten idealen Gases, in den Gebieten der Ionisierung und der Kerndissoziation ist sie noch höher und bei überwiegendem Strahlungsdruck wird sie sehr groß. Es sind im wesentlichen Kompressibilität und thermische Ausdehnung, die die Bedeutung der einzelnen Zustandsgebiete für das Gleichgewicht im Innern der Sterne ausmachen.

Wir übersehen ein recht großes Gebiet der Temperatur und des Druckes dank dem Umstande, daß die Kräfte zwischen den Teilchen eine geringe Rolle spielen, die Materie also ein ideales Gas ist. Auch die übrigen

Eigenschaften der Materie in diesem Gebiet bilden keine Rätsel mehr (nächste Abschnitte). Das heißt nicht, daß die für das Innere der Sterne in Betracht kommenden Vorgänge völlig geklärt wären, denn diese Vorgänge können sehr verwickelt sein. Nur über die Grundlagen dieser Vorgänge ist in den in Betracht kommenden Gebieten kein Zweifel mehr. Das unbekannte Gebiet liegt bei höheren Drucken und höheren Temperaturen, als sie in gewöhnlichen Sternen vorkommen, oder bei höheren Gravitationsfeldern.

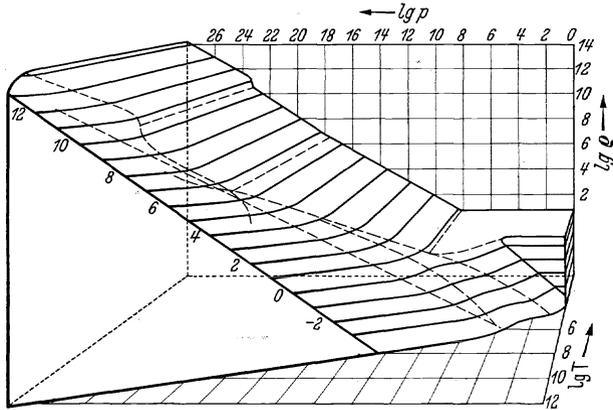


Abb. 6. Zusammenhang von p , T , ρ .

II. Andere physikalische Eigenschaften.

II. Der Energieinhalt. Für das thermische Verhalten der Materie ist neben der Zustandsbeziehung (Zusammenhang von Druck, Temperatur und Dichte) besonders der Energieinhalt wichtig. In einer Darstellung des Energieinhaltes als Funktion von Druck und Temperatur werden besonders die Gebiete hervortreten, in denen starke Umwandlungen im Aufbau der Materie eintreten, während im Zustandsdiagramm besonders die Änderungen sichtbar werden, die die Elektronen betreffen.

Wir geben die Energie pro Masseneinheit an

$$\eta = \frac{E}{\rho V}$$

(sie hat die Dimension c^2); als Nullpunkt nehmen wir die Energie des kondensierten Zustandes bei $p = 0$, $T = 0$. Unter Weglassung der komplizierten Verhältnisse in den Übergangsbereichen erhalten wir für die einzelnen einfachen Zustände folgendes: Das Kondensat (solange es wirklich inkompressibel, nach der Regel von DULONG-PETIT schematisiert) hat

$$\eta = \frac{3 k T}{\mu M}.$$

Das Atomgas hat

$$\eta = \frac{\varepsilon_1}{\mu M} + \frac{3 k T}{2 \mu M} \quad \eta - \eta_1 = \frac{3}{2} \frac{m}{\mu} \frac{k T}{M c^2},$$

wo ε_1 bei sehr schwer flüchtigen Stoffen Werte zwischen $1/10$ und $1/5$ der atomaren Einheit $\frac{m e^4}{h^2}$ oder Werte von etwa $\frac{1}{2} \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-5} der Einheit $m c^2$ annehmen kann. Das nichtrelativistische, nichtentartete Elektronengas hat

$$\eta = \frac{\varepsilon_2}{\mu M} + \frac{3 k T}{2 \mu M},$$

wo μ jetzt nahe bei 2 liegt (außer bei Wasserstoff) und ε_2 die Größenordnung $Z^{4/3} \cdot \frac{m e^4}{h^2}$ hat [die statistische Behandlung der Elektronenhülle mit der Methode von THOMAS und FERMI gilt nach MILNE (30), davor den Zahlenfaktor 0,77; die Verdampfungsenergie ε_1 kann dagegen außer Betracht bleiben]. Für das nichtrelativistische, entartete Elektronengas gilt

$$\eta = \frac{\varepsilon_2}{\mu M} + \frac{3^{7/5} \pi^{4/5}}{2 \cdot 5^{3/5} \mu} \frac{h^{6/5}}{M m^{3/5}} \rho^{2/5} \quad \eta - \eta_2 = \frac{3^{7/5} \pi^{4/5} m}{2 \cdot 5^{3/5} \mu M} \left(\frac{\rho}{m^4 c^5 / h^3} \right)^{2/5}$$

mit dem gleichen ε_2 -Wert, für das relativistisch nichtentartete

$$\eta = \frac{\varepsilon_2}{\mu M} + \frac{3 k T}{\mu M},$$

und für das relativistisch entartete

$$\eta = \frac{\varepsilon_2}{\mu M} + \frac{3^{5/4} \pi^{1/2}}{2^{3/2} \mu} \frac{(h c)^{3/4}}{M} \rho^{1/4} \quad \eta - \eta_2 = \frac{3^{5/4} \pi^{1/2} m}{2^{3/2} \mu M} \left(\frac{\rho}{m^4 c^5 / h^3} \right)^{1/4}$$

Für das nichtrelativistische Neutronengas erhalten wir

$$\eta = \frac{\varepsilon_3}{M} + \frac{3 k T}{2 M} \quad \eta - \eta_3 = \frac{3}{2} \frac{k T}{M c^2}$$

und

$$\eta = \frac{\varepsilon_3}{M} + \frac{3^{7/5} \pi^{4/5}}{2 \cdot 5^{3/5}} \frac{h^{6/5}}{M m^{3/5}} \rho^{2/5},$$

wo ε_3 unser früheres $\frac{1}{2} (2R + Q)$ ist, die Umwandlungsenergie der Kerne und Elektronen in Neutronen für ein Neutron (die Größe ε_2 kann dagegen außer Betracht bleiben); es ist also η_3 etwa $0,008 c^2$. Für das nichtentartete Protonen-Elektronengas ist entsprechend

$$\eta = \frac{\varepsilon_4}{\mu M} + \frac{3 k T}{2 \mu M}$$

mit $\mu = \frac{1}{2}$ und $\varepsilon_4 = \frac{1}{2} (2R - Q)$. Für die vollkommen relativistische Materie wie für die Strahlung im Vakuum gilt schließlich

$$\eta = c^2.$$

Abb. 7 gibt die Energie pro Gramm als Funktion von ρ und T an; die Zahlen bedeuten Zehnerlogarithmen von η , dieses gemessen in $10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gr}}$. Am Übergang vom Kondensat zum entarteten Elektronengas sind die Energien nicht genau angebar. Die idealisierte Zustandsgleichung des Abschnittes 5 gäbe bis zur Übergangsstelle keine Druckabhängigkeit der Energie, dann ein rasches Ansteigen, das sich schließlich dem oben für das Elektronengas angegebenen Verlauf anschmiegt. Die dichte Folge

der η -Kurven in Abb. 7 an dieser Stelle kommt von der hierfür künstlichen Verwendung des logarithmischen Maßstabes für η .

Zum Vergleich mit diesen Werten der Energie pro Gramm sei angegeben, daß die Sonne fast $2 \frac{\text{erg}}{\text{gr}}$ in der Sekunde ausstrahlt, die hier benutzte Einheit $10^7 \frac{\text{erg}}{\text{g}}$ also in 2 Monaten. Erniedrigt man also die in Abb. 7 angegebenen Zahlen um den Summanden $\log 6 = 0,78$, so erhält man den Zehnerlogarithmus der Anzahl Jahre, während der die Materie vom angegebenen Anfangszustand aus eine Energiestrahlung von dem gleichen Ausmaß wie die Sonnenstrahlung aufrechterhalten

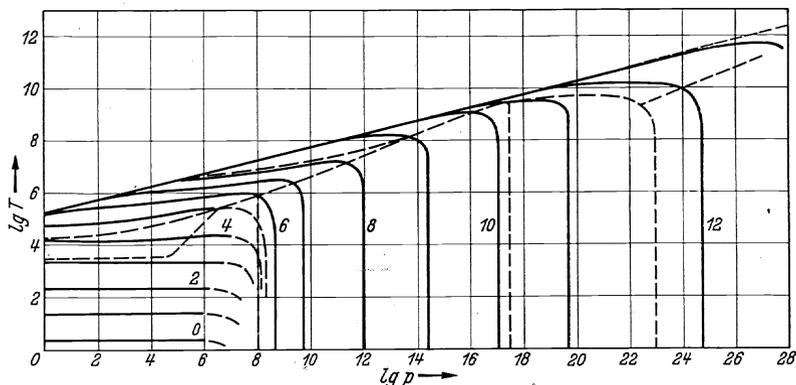


Abb. 7. Energieinhalt der Materie.

könnte (Gravitationsenergie nicht gerechnet). Man beachte aber, daß in der Abbildung der Energieinhalt der Materie im thermodynamischen Gleichgewicht angegeben ist. Bei Anwesenheit leichter Kerne in Abweichung von diesem Gleichgewicht ist der Energieinhalt viel größer, so geben z. B. Protonen wegen ihrer Umwandelbarkeit in schwere Kerne einen Energieinhalt pro Masseneinheit von $0,008 c^2$ oder $7 \cdot 10^{11} \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{gr}}$.

In unserer Übersicht über den Energieinhalt tritt die Ruheenergie der schweren Teilchen nicht auf, weil in den betrachteten Gebieten des Druckes und der Temperatur keine Umsetzungen auftreten, die diese Energie angreifen. Die größte Energie pro Masseneinheit, die auftrat, war die der Umwandlung von schweren Kernen in Protonen und Neutronen. Wir haben von Gravitationsenergie abgesehen. In den gewöhnlichen Sternen ist ihre Änderung auch klein gegen die anderen Energieinhalte. Dies gilt nicht mehr, wenn der Stern im Laufe seiner Entwicklung einmal sehr klein wird. Dann kann der absolute Betrag der (negativen) Gravitationsenergie eines ganzen Sternes mit der Ruheenergie der gesamten Sternmaterie vergleichbar werden. Da hört dann die Möglichkeit der Abtrennung der Gravitation von der Betrachtung auf und wir kommen in unbekanntes Gebiet.

12. Elektrizitäts- und Wärmeleitung. Im Zustand des Atomgases ist die Materie ein Isolator. Im Zustande des Metalls oder Elektronengases enthält sie bewegliche Elektronen, die die Leitung des elektrischen Stromes und des Wärmestromes übernehmen können. Wären die Elektronen ganz frei, so hätten wir eine unendlich gute Leitfähigkeit. Ein Widerstand für Elektrizität und Wärme kommt von der Streuung der Elektronen an den Kraftfeldern der Kerne. Von der Wechselwirkung der Elektronen miteinander, soweit sie sich nicht durch ein statisches Kraftfeld berücksichtigen läßt, das man zu dem der Kerne schlägt, scheint man nach den Erfahrungen mit der Quantentheorie der metallischen Leitung absehen zu können (außer bei ganz tiefen Temperaturen, wie die Erscheinung der Supraleitung zeigt).

Wir betrachten zunächst die *elektrische Leitfähigkeit*. Sie läßt sich in der Form

$$\sigma = \frac{e^2 n l}{m v}$$

schreiben, wo l (für nicht zu tiefe Temperaturen) die Bedeutung einer mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen zwischen zwei Streuprozessen hat, v die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist und n ihre Anzahl in der Raumeinheit. Diese Weglänge ist nun nicht etwa durch die Querschnitte πr^2 der Kernkraftfelder begrenzt, dann wäre

$$l = \frac{1}{\pi r^2 n_K}$$

(n_K Anzahl der Kerne in der Raumeinheit). Vielmehr begrenzt eine vollkommen regelmäßige Gitteranordnung von Kernen die Weglänge überhaupt nicht und gibt unendliche Leitfähigkeit (5, 38). Die Kernkraftfelder wirken nur durch ihre Abweichung von der Gittersymmetrie. es liegt nahe, die Querschnitte

$$\pi r^2 \frac{d^2}{a^2}, \quad \frac{1}{a^3} = n_K,$$

wo d die mittlere Abweichung vom Gitterpunkt und a der Abstand der Gitterpunkte ist, zur Begrenzung der Weglänge zu benutzen. Wenn die Abweichungen vom Gitter sehr groß sind, also bei ganz ungeordneter Lagen der Kerne, dürfte πr^2 die richtige Begrenzung geben. Wir erhalten durch diese rohe Betrachtung

$$l = \frac{1}{\pi r^2 d^2 n_K^{5/3}} \quad d \leq \frac{1}{n_K^{1/3}}.$$

Haben wir einen idealen Kristall, wo die Abweichungen d der Kerne von den Gitterpunkten nur durch die Wärmeschwingungen bedingt sind so ist

$$\frac{1}{2} \overline{\omega^2} M_K d^2 = k T,$$

wo M_K die Kernmasse und $\overline{\omega^2}$ ein Mittelwert des Quadrates der Frequenz ω ist. Schreiben wir, von jetzt ab unter Weglassung von Zahlenfaktoren,

$$h \omega = k \Theta,$$

so wird

$$d^2 = \frac{h^2 T}{M_K k \Theta^2}.$$

Ist ε die Energie der Elektronen, so wählen wir als r den Abstand vom Kern, innerhalb dessen die potentielle Energie (dem Betrag nach) größer ist als ε , also

$$r = \frac{Z e^2}{\varepsilon}$$

(Z ist hier die Anzahl der Leitungselektronen pro Atom, $n = Zn_K$), und erhalten so die Abschätzung

$$l = \frac{M_K \varepsilon^3 h \Theta^2}{Z^{1/3} e^4 h^2 n^{5/3} T}.$$

Da die genaue Rechnung von BLOCH bis auf Zahlenfaktoren dasselbe liefert¹, darf unsere rohe Abschätzung als anschauliche Deutung der von BLOCH gerechneten Verhältnisse aufgefaßt werden. Die so gefundene Weglänge benutzen wir für die Temperaturen und Drucke, für die noch eine genäherte Gitterordnung der Kerne vorhanden ist, wo unsere Rechnung

$$\frac{d^2}{a^2} < 1$$

ergibt. Für die höheren Temperaturen und Drucke lassen wir diesen Faktor weg und sind dann im Einklang mit einer Abschätzung von KOTHARI (25). Mit $\varepsilon \approx m v^2$ erhalten wir so

$$\sigma = \frac{M_K k \Theta^2}{Z^{1/3} m^{1/2} e^2 h^2} \frac{\varepsilon^{3/2}}{n^{2/3} k T} \quad \text{für } n^{2/3} k T \leq \frac{Z^{2/3} M_K (k \Theta)^2}{h^2}$$

$$\sigma = \frac{1}{Z m^{1/2} e^2} \varepsilon^{3/2} \quad \text{für } n^{2/3} k T \geq \frac{Z^{2/3} M_K (k \Theta)^2}{h^2}.$$

Wenn wir beachten, daß sich die Energie $k\Theta$ der Gitterschwingungen zur atomaren Energieeinheit $\frac{m e^4}{h^2}$ etwa wie \sqrt{m} zu $\sqrt{M_K}$ verhält, so folgt für das Kondensat (soweit es ein Metall ist) und den Übergang zum Elektronengas.

$$\sigma = \frac{m^{5/2} e^6}{Z^{1/3} h^6} \frac{\varepsilon^{3/2}}{n^{2/3} k T} \quad \text{für } n^{2/3} k T \leq \frac{Z^{2/3} m^3 e^8}{h^6}$$

$$\sigma = \frac{1}{Z m^{1/2} e^2} \varepsilon^{3/2} \quad \text{für } n^{2/3} k T \geq \frac{Z^{2/3} m^3 e^8}{h^6}.$$

Im nichtentarteten Gas ist natürlich $\Theta = 0$ zu setzen; es gilt also nur die zweite Gleichung. Wir erhalten so schließlich für das nichtentartete Elektronengas mit $\varepsilon \approx kT$ die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{(k T)^{3/2}}{Z m^{1/2} e^2},$$

¹ Im Falle fast freier Elektronen (38)

$$l = \frac{4}{\pi^3} \frac{M_K \varepsilon^2 k \Theta^2}{h^2 C^2 n_K T},$$

wo C die mittlere Tiefe der Potentialmulden, also ungefähr $Z e^2 n_K^{1/3}$ ist.

wo Z die Zahl der von einem Atom abgetrennten Elektronen ist. Für das entartete Elektronengas mit $\varepsilon \approx \frac{h^{6/5}}{m^{3/5}} p^{2/5}$, $n \approx \frac{p}{\varepsilon}$ wird die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{h^{9/5} p^{3/5}}{Z m^{7/5} e^2} = \frac{h^3 \rho}{Z \mu e^2 m^2 M}, \quad \text{wenn } p^{2/5} k T \geq \frac{Z^{2/3} m^{13/5} e^8}{h^{26/5}}$$

$$\sigma = \frac{e^8 m^{8/5}}{Z^{1/3} h^{17/5}} \frac{p^{1/5}}{k T}, \quad \text{wenn } p^{2/5} k T \leq \frac{Z^{2/3} m^{13/5} e^8}{h^{26/5}};$$

für das Metall mit $\varepsilon \approx \frac{h^2}{m} n^{2/3}$ wird sie

$$\sigma = \frac{e^6 m}{Z^{1/3} h^3} \frac{n^{1/3}}{k T}.$$

Dabei haben wir die Übergangsgebiete außer acht gelassen. Die aus den gerechneten vier Teilen zusammengesetzte Funktion σ ist also noch etwas abzurunden. Abb. 8 gibt dieses σ als Funktion von p und T an. Das Atomgas und, wenn es nicht metallisch ist, das Kondensat sind (abgesehen vom Neutronengas der ganz hohen Drucke) die einzigen Gebiete, wo die Materie nicht leitet. Die anderen Zustände leiten den elektrischen Strom wie ein Metall oder besser.

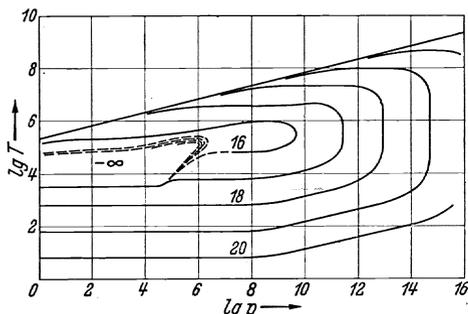


Abb. 8. Elektrische Leitfähigkeit der Materie. Der kondensierte Zustand ist als metallisch angenommen.

Bei unseren vereinfachten Ableitungen dürfen wir nicht erwarten, daß unsere Angaben genau gelten. So gibt unser Ausdruck für ein Metall von Zimmertemperatur $\sigma \approx 2 \cdot 10^{18}$, während die besten Leiter nur etwa $\sigma \approx 6 \cdot 10^{17}$ haben. Für das nichtentartete Elektronengas und das entartete Elektronengas mit regelloser Verteilung der Kerne liegen genauere, aber immer noch etwas vereinfachte Rechnungen von KOTHARI vor (25). Die genaueren Werte unterscheiden sich von den hier angegebenen durch Faktoren, die logarithmisch von den Zustandsvariablen abhängen und in den hier betrachteten Gebieten die Größenordnung 1 haben.

Die Elektronen besorgen auch die Wärmeleitung; die Wärmeleitfähigkeit kann aus der elektrischen Leitfähigkeit mit dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz berechnet werden

$$\lambda \approx \frac{k^2 T}{e^2} \sigma;$$

sie ist (in unserer Näherung) im Metall konstant, geht im nichtentarteten Elektronengas mit $T^{5/2}$ und im entarteten Elektronengas mit $p^{3/5}$ bis $p^{1/5}$.

13. Absorption von Licht. Das Atomgas läßt im allgemeinen sichtbares Licht durch und absorbiert im Ultravioletten die Frequenzen, die der Anregung oder Ionisation der Atome entsprechen. Ein Atomgas unter etwa 10^4 Grad Temperatur stellt der Ausbreitung seiner eigenen

Temperaturstrahlung wenig Hindernisse entgegen. Erst bei höheren Temperaturen hält es diese Strahlung einigermaßen bei sich. Das optische Verhalten des kondensierten Zustandes hängt im wesentlichen davon ab, ob er ein Isolator oder ein Metall ist.

Das Elektronengas enthält genähert freie Elektronen, deren Beweglichkeit durch Wechselwirkung mit den Kraftfeldern der Kerne begrenzt ist; das bedingt auch eine Absorption von Strahlung. Ein vollkommener Leiter mit unendlicher Leitfähigkeit wäre durchsichtig. Die Absorption eines Elektronengases ist im Anschluß an eine Untersuchung von KRAMERS über die Emission der Elektronen infolge ihrer Bremsung in der Materie (27) von EDDINGTON, MILNE, OPPENHEIMER, GAUNT, KOTHARI und MAJUMDAR (9, 21, 26, 28, 29, 35) berechnet worden. Man kann aber diese Absorption durch eine einfache Überlegung aus der oben berechneten elektrischen Leitfähigkeit herleiten. Als Bewegungsgleichung der Elektronen nehmen wir an (wie in der Dispersionstheorie der guten Leiter)

$$e \mathfrak{E} = m \ddot{\mathbf{r}} + g \dot{\mathbf{r}},$$

wo \mathbf{r} der Ortsvektor ist und g eine Reibung zum Ausdruck bringt und mit der Leitfähigkeit zusammenhängt. Statt der Bewegungsgleichung können wir auch eine phänomenologische Beziehung zwischen der Stromdichte $\mathfrak{s} = \sum e \dot{\mathbf{r}}$ und dem Feld angeben

$$n e^2 \mathfrak{E} = m \dot{\mathfrak{s}} + g \mathfrak{s}.$$

Im stationären Fall folgt daraus

$$\mathfrak{s} = \frac{n e^2}{g} \mathfrak{E}, \quad \sigma = \frac{n e^2}{g}.$$

Wenn wir außer der Leitfähigkeit σ noch die mit der Trägheit der Elektronen zusammenhängende Größe $\gamma^2 = \frac{n e^2}{m}$ einführen, so wird

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{\gamma^2} \dot{\mathfrak{s}} + \frac{1}{\sigma} \mathfrak{s}$$

die neben den allgemeinen MAXWELLSchen Gleichungen gültige „Materialgleichung“ (den Zusammenhang zwischen \mathfrak{E} und \mathfrak{D} , \mathfrak{B} und \mathfrak{H} wollen wir wie im Vakuum annehmen). Für ein an die Materie angelegtes Wechselfeld

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{i \omega t}$$

folgt dann für die Stromdichte

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 e^{i \omega t}$$

die Beziehung

$$\mathfrak{s} = \frac{\sigma}{1 + i \frac{\omega \sigma}{\gamma^2}} \mathfrak{E}.$$

Mit der üblichen Rechnung der Optik kann man daraus „Brechungsindex“ \bar{n} und „Absorptionsindex“ \bar{k} finden

$$(\bar{n} - i \bar{k})^2 = 1 - \frac{4 \pi \gamma^2}{\omega^2 - i \frac{\omega \gamma^2}{\sigma}}.$$

Statt dieses in der Optik gebrauchten \bar{k} , das die Absorption auf dem Wege der Vakuumwellenlänge bestimmt, wollen wir eine die Absorption der Masseneinheit auf dem Wege der Längeneinheit bestimmende Größe

$$\varkappa = \frac{\omega}{\rho c} \bar{k}$$

eingeführen; die Schwächung der Lichtintensität auf der Strecke x ist dann durch

$$J \sim e^{-\varkappa x}$$

gegeben, und es ist

$$\left(\bar{n} - i \frac{c \rho}{\omega} \varkappa \right)^2 = 1 - \frac{4 \pi \gamma^2}{\omega^2 - i \frac{\omega \gamma^2}{\sigma}}.$$

In dem einfachen Grenzfall $\omega \gg \gamma$, $\omega \sigma \gg \gamma^2$ folgt

$$\frac{c \rho}{\omega} \varkappa = 2 \pi \frac{\gamma^4}{\sigma \omega^3}.$$

Uns interessiert hauptsächlich die Absorption der Strahlung, die mit der Materie im Temperaturngleichgewicht steht, die „Opazität“ der Materie. Sie ist (von Zahlenfaktoren abgesehen) gegeben durch die Absorption der hauptsächlich gestrahlten Frequenz

$$\omega \approx \frac{k T}{h}$$

(Zahlenfaktoren lassen wir jetzt wieder weg).

Für das nichtentartete Elektronengas galt genähert

$$\sigma = \frac{(k T)^{3/2}}{Z m^{1/2} e^2}.$$

Da in einigem Abstand von der Entartungsgrenze

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = \frac{m (k T)^2}{h^2 e^2 n} \gg 1, \quad \frac{\sigma \omega}{\gamma^2} = \frac{m^{1/2} (k T)^{5/2}}{Z h e^4 n} \gg 1$$

ist; folgt

$$\varkappa = \frac{Z h^2 e^6}{c m^{3/2} (\mu M)^2} \frac{\rho}{(k T)^{7/2}}$$

in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Berechnungen (die auch nur unter Vereinfachungen durchgeführt sind). Für das entartete Gas galt bei höheren Drucken und Temperaturen

$$\sigma = \frac{h^3}{Z m^2 e^2} \frac{\rho}{\mu M};$$

es kann dort

$$\frac{\sigma \omega}{\gamma^2} = \frac{h^2 k T}{Z m e^4}$$

als groß angesehen werden; dagegen ist

$$\frac{\omega^2}{\gamma^2} = \frac{m (k T)^2}{h^2 e^2 n}$$

nicht sehr von 1 verschieden. Bei Anwendung unserer oben angegebenen einfachen Formel für \varkappa machen wir einen Fehler, der aber die Größenordnung nicht ändert. Es wird

$$\varkappa = \frac{Z e^6}{h c \mu M} \frac{1}{(k T)^2}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis, das MAJUMDAR (28) auch unter einigen Vereinfachungen findet. Für das relativistisch entartete Gas findet MAJUMDAR eine sehr geringe konstante Opazität.

Die Streuung von Licht an Licht, die bei Licht der COMPTON-Wellenlänge $\frac{h}{m c}$ bei einer Dichte von vielen Lichtquanten in einem Würfel mit dieser Länge als Kante wesentlich wird, wird bei Temperaturen unter $\frac{m c^2}{k}$ keine Rolle spielen. Darüber jedoch gibt sie eine sehr starke Opazität.

Der streuende Querschnitt von Lichtquanten der Frequenz ω ist nach EULER (13) von der Größenordnung

$$\left(\frac{e^2}{h c}\right)^4 \cdot \left(\frac{h}{m c}\right)^8 \left(\frac{\omega}{c}\right)^6 = \frac{1}{137^4} \left(\frac{h}{m c}\right)^8 \left(\frac{\omega}{c}\right)^6;$$

das gibt im Temperaturgleichgewicht eine Absorption der Größenordnung

$$\varrho \kappa = \frac{1}{137^4} \frac{m c}{h} \left(\frac{k T}{m c^2}\right)^9,$$

die für tiefere Temperaturen als $\frac{m c^2}{k}$ ganz schnell abnimmt. In der Nähe dieser Temperatur geben jedoch unsere früheren Betrachtungen Absorptionswerte der Größenordnung

$$Z \cdot \left(\frac{e^2}{h c}\right)^3 \cdot \frac{m c}{h} = \frac{Z}{137^3} \frac{m c}{h},$$

so daß die Streuung von Licht an Licht bei höheren Temperaturen bald der ausschlaggebende Vorgang wird.

14. Energietransport. Für die Untersuchung der Verhältnisse im Inneren eines Sternes ist die Frage wichtig, ob der Transport der Energie vom Inneren an die Oberfläche durch Bewegung der Materie, durch Wärmeleitung oder durch Strahlung stattfindet. Die Wirksamkeit der beiden letztgenannten Vorgänge können wir vergleichen. Ein Temperaturgefälle ruft einen Wärmestrom

$$\mathfrak{D}_{\text{cal}} = -\lambda_{\text{cal}} \text{grad } T$$

hervor. Er ruft aber auch einen Strom von Strahlungsenergie hervor. Wenn die Strahlung genähert im Temperaturgleichgewicht ist, das Temperaturgefälle also so gering, daß es in der Reichweite der Strahlung nicht sehr ins Gewicht fällt, so kommt von der Seite höherer Temperatur mehr Energie als von der anderen auf eine senkrecht zum Temperaturgefälle stehende Flächeneinheit. Ist $\mathfrak{D}_{\text{rad}}$ der Energiestrom, so wird $\varrho \kappa \mathfrak{D}_{\text{rad}}$ in der Raumeinheit absorbiert und übt einen Impuls aus; es ist also ein Gefälle des Strahlungsdruckes

$$-\text{grad } p_{\text{rad}} = \frac{\varrho \kappa}{c} \mathfrak{D}_{\text{rad}}$$

vorhanden. Also ist

$$\mathfrak{D}_{\text{rad}} = -\frac{c}{\varrho \kappa} \text{grad } \frac{a}{3} T^4 = -\frac{4 a c T^3}{3 \varrho \kappa} \text{grad } T;$$

d. h. der Strahlungsstrom kann durch eine „Leitfähigkeit“

$$\lambda_{\text{rad}} = \frac{4 \pi^2 k^4 T^3}{45 h^3 c^2 \varrho \kappa}$$

beschrieben werden. Das Verhältnis der Leitfähigkeit für Wärme zu der für Strahlung [KOTHARI (25)] ist (nach den Ergebnissen der Abschnitte 12 und 13) für nichtentartetes Gas bis auf unbedeutende Faktoren

$$\frac{\lambda_{\text{cal}}}{\lambda_{\text{rad}}} = \frac{h^5 c e^2}{m^2 (\mu M)^2 (k T)^4} \frac{\varrho^2}{h^5 c e^2} = \frac{h^5 c e^2}{m^2 (k T)^6} \frac{p^2}{137 h^6 c^2} = 137 \frac{h^4 e^2}{m^2 (k T)^6} p^2,$$

also in einem Abstand von der Entartungsgrenze klein. Für ein entartetes Gas ist bei höheren Temperaturen ebenfalls

$$\frac{\lambda_{\text{cal}}}{\lambda_{\text{rad}}} = \frac{h^5 c e^2}{m^2 (\mu M)^2 (k T)^4},$$

in einem Abstand von der Entartungsgrenze ist das groß. *Im Gebiet des nichtentarteten Elektronengases überwiegt der Energietransport durch Strahlung, im Gebiet des entarteten Elektronengases überwiegt der Transport durch Wärmeleitung.* Bei tieferen Temperaturen greift das Gebiet der Wärmeleitung ein wenig über die Entartungsgrenze hinweg, bei höheren Temperaturen das Gebiet der Strahlung. Die für den Energie-

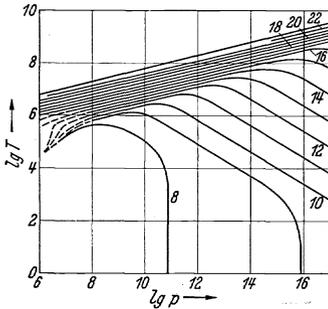


Abb. 9. Leitfähigkeit für Wärmeenergie (Transport durch die Elektronen und durch Strahlung).

transport wichtige Summe der beiden Leitfähigkeiten ist in Abb. 9 dargestellt. Die Zahlen geben die Zehnerlogarithmen der in erg/cm sec Grad gemessenen Energieleitfähigkeit.

Neutronen könnten eine sehr starke Leitfähigkeit für Wärmeenergie geben (16), sie dürften aber, abgesehen von sehr hohen Drucken, nicht in nennenswerter Anzahl vorkommen.

III. Das Vorkommen sehr hoher Drucke und Temperaturen.

In den folgenden Abschnitten soll kein Bericht über den inneren Bau der Himmelskörper gegeben werden¹; vielmehr werden nur einige einfache Überlegungen angegeben, die größenordnungsmäßig etwas über die vorkommenden Drucke und Temperaturen aussagen, und die zeigen, wie etwa in großen Zügen die empirischen Eigenschaften der Sterne mit den Eigenschaften der Materie, die wir uns klar gemacht haben, zusammenhängen.

15. Die Planeten. Im *Laboratorium* kann man Temperaturen von einigen tausend Grad herstellen. Bestimmte Wirkungen sehr viel höherer Temperaturen kann man jedoch durch die Versuche mit schnellbewegten Teilchen (radioaktiven Ursprungs oder durch Felder beschleunigt) her-

¹ Hierüber hat H. VOGT im Bd. 6 der *Ergeb. exakt. Naturwiss.* (46) berichtet.

vorrufen. Mit der Herstellung hoher Drucke ist BRIDGMAN fast bis 10^5 Atmosphären gelangt (6). Er ist also vom Übergang der festen Körper in den Zustand mit der Kompressibilität des entarteten Elektronengases nach ziemlich entfernt.

Vom *Erdinneren* wissen wir, daß es keine oder geringe Transversal-
elastizität hat; wir können also einen skalaren Druck p im Gleichgewicht mit den Kräften der Schwere annehmen

$$\frac{d p}{d r} = - G \varrho \frac{m}{r^2} \quad (\text{I})$$

$$\frac{d m}{d r} = 4 \pi \varrho r^2 \quad (\text{II})$$

[r ist Abstand vom Erdmittelpunkt, $m(r)$ Masse vom Erdmittelpunkt bis zum Abstand r , G ist die Gravitationskonstante]. Die beiden Gleichungen zusammengefaßt geben

$$\frac{d}{d r} \left(\frac{r^2}{\varrho} \frac{d p}{d r} \right) = - 4 \pi G \varrho r^2. \quad (\text{I})$$

Wenn $\varrho(r)$ oder $\varrho(p)$ bekannt ist, hat diese Gleichung eine einparametrische Schar von Lösungen (die eine der beiden Integrationskonstanten ist nämlich durch $m(0) = 0$, d. h. durch Verschwinden von $\frac{d p}{d r}$ im Mittelpunkt bestimmt). Machen wir eine Überschlagsrechnung mit konstantem ϱ , so wird

$$p = \frac{2 \pi}{3} G \varrho^2 (R^2 - r^2).$$

Mit dem empirischen Wert $\varrho = 5,5 \text{ g/cm}^3$ erhält man im Erdmittelpunkt einen Druck von fast $2 \cdot 10^6$ Atmosphären. Ein Modell aus zwei Schalen, einer inneren mit der Dichte 8 g/cm^3 und einer äußeren mit der Dichte 3 g/cm^3 , deren Verhältnis so bestimmt ist, daß die richtige mittlere Dichte herauskommt, gäbe im Erdmittelpunkt $3 \cdot 10^6$ Atmosphären. Das Erdinnere ist also im gewöhnlichen kondensierten Zustand, einem Gebiet, wo die durch die Elektronen bedingten Eigenschaften der Materie nicht wesentlich von der Temperatur abhängen.

Der größte der Planeten, *Jupiter*, hat eine mittlere Dichte von $1,3 \text{ g/cm}^3$. Die Überschlagsrechnung des Druckes im Mittelpunkt mit der Annahme konstanter Dichte ($R = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}$) gäbe $1,2 \cdot 10^7$ Atmosphären; wegen der Dichtezunahme zum Mittelpunkt hin muß der Druck dort in Wirklichkeit größer sein. Die geringe Dichte des Jupiter ist nicht verträglich mit der Annahme, daß die Materie ganz im kondensierten Zustand sei, die Materie des Jupiter liegt im Diagramm der Abb. 5 höher. Dann hängt aber die Dichte ϱ nicht eindeutig vom Druck ab, sondern auch von der Temperatur, und wir können darum die Gleichung des Aufbaues nicht integrieren. Wir nehmen darum unsere Zuflucht dazu, zunächst Jupitermodelle aufzubauen, bei denen Druck und Dichte in einer einfachen vorgegebenen Weise zusammenhängen. Wir wählen EMDENS (12)

„polytropsen“ Zusammenhang

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1 + \frac{1}{n}}, \quad (2)$$

wo p_0 und ρ_0 Druck und Dichte im Mittelpunkt sein sollen und n eine feste Zahl ist. Für ein Gas im „adiabatischen“ Gleichgewicht (auf- oder absteigende Gasströme behalten darin ihren Temperaturunterschied gegen die Umgebung) gilt z. B. eine solche Beziehung, wo $1 + \frac{1}{n}$ gleich dem Verhältnis c_p/c_v der spezifischen Wärmen ist. Von Dissoziation oder Ionisation abgesehen, wäre dann n zwischen $3/2$ und 3 . Mit einem solchen Ansatz läßt sich die Aufbaugleichung (1) auf eine einfache Gleichung zurückführen, die außer n nur Zahlenkoeffizienten enthält und von EMDEN für eine Reihe von n -Werten numerisch gelöst worden ist (12, 31). Mit einigen n -Werten erhalten wir folgende Werte der Dichte und des Druckes im Mittelpunkt des Jupiter.

Tabelle 2. Dichte und Druck im Mittelpunkt von Jupiter-Modellen.

n	ρ_0 (g/cm ³)	p_0 (Atm)
1,5	8	$0,8 \cdot 10^8$
2	14	$1,5 \cdot 10^8$
2,5	31	$4 \cdot 10^8$
3	71	$11 \cdot 10^8$

Ein Blick auf Abb. 5 zeigt uns, daß nur die obersten dieser Druck- und Dichtewerte zusammen vorkommen können. Jupiter ragt danach mit seinem Innern in das Übergangsgebiet zwischen Atomgas, Kondensat und entartetem Elektronengas hinein.

Für die anderen großen Planeten erhalten wir durch eine solche Abschätzung etwa die gleichen Mittelpunktsdichten und etwas geringere Mittelpunktsdrucke.

16. Die gewöhnlichen Fixsterne. Die Sonne hat die mittlere Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$ und den Radius $6,95 \cdot 10^{10} \text{ cm}$. Die rohe Abschätzung des Druckes im Sonnenmittelpunkt mit der Annahme konstanter Dichte gäbe hier $1,3 \cdot 10^9$ Atmosphären. Dem entspräche ein Punkt im Zustandsdiagramm (Abb. 5) im Gebiet des nichtentarteten Elektronengases mit einer Temperatur von etwa $2 \cdot 10^7$ Grad.

Die genaueren Abschätzungen machen Gebrauch von Annahmen über die Energieerzeugung und den Energietransport (4, 11, 24, 31, 36, 42, 44, 46). Wenn man von Energietransport durch Bewegung der Materie absieht, darf man im nichtentarteten Elektronengas Transport durch Strahlung, genähert mit einem Absorptionsgesetz

$$\kappa \sim \rho T^{-7/2} \quad (3)$$

annehmen. Zu den beiden Differentialgleichungen erster Ordnung des Aufbaues (I, II) tritt eine dritte, die das Temperaturgefälle mit dem Energiestrom verknüpft (s. Abschnitt 14):

$$\frac{dT^4}{dr} = - \frac{3}{ac} \rho \kappa \frac{l}{4\pi r^2}, \quad (4)$$

wo l die aus einer der Sonne konzentrischen Kugel vom Radius r herauskommende Energiemenge ist. Die drei Gleichungen reichen nicht aus,

um die vier unbekanntenen Funktionen p , T , m , l zu bestimmen (q sei mit der Zustandsgleichung durch p und T bestimmt). Es muß noch etwas über die Funktion l ausgesagt werden. Da liegt es nahe, anzunehmen, daß die Wirklichkeit zwischen einem Grenzfall liegt, wo nur im Mittelpunkt der Sonne die Materie mehr Energie abgibt als aufnimmt (Punktquellenmodell) und einem anderen Grenzfall, wo jedes Gramm Materie gleich viel mehr Energie abgibt als aufnimmt (gleichförmige Energieerzeugung). Das Modell der gleichförmigen Energieerzeugung führt unter nicht sehr gefährlichen Vereinfachungen auf eine uns schon bekannte Differentialgleichung. Aus [vgl. (I) und (4)]

$$\frac{dT^4}{dp} = \frac{3}{4\pi ac} \kappa \frac{l}{m} = \frac{3}{4\pi ac} \kappa \frac{L}{M},$$

wo L und M Gesamtstrahlung und Gesamtmasse bedeuten, folgt nämlich durch Integration

$$p \sim T^{17/4} \sim q^{17/13},$$

wenn wir die Zustandsgleichung des nichtentarteten Gases

$$p \sim q T$$

zugrunde legen und die Integrationskonstante so bestimmen, daß T mit p verschwindet (da die Temperatur an der Sternoberfläche vernachlässigbar klein ist gegen die Temperatur im Inneren). Das gibt aber eine „polytrope“ Zustandsgleichung (2) mit $n = 3,25$. In die Gleichung (1) des Aufbaues gehen jetzt wieder nur q_0 und p_0 als Parameter ein und wir können sie so bestimmen, daß der gerechnete Stern den Radius und die Masse der Sonne erhält. Man bekommt so im Mittelpunkt der Sonne den Druck $2,3 \cdot 10^{11}$ Atmosphären, die Dichte 120 g/cm^3 und die (mit $\mu = 2$) Temperatur $4,5 \cdot 10^7$ Grad; man ist noch im Gebiet des nichtentarteten Elektronengases. Das Punktquellenmodell liefert Werte, die nicht so sehr davon verschieden sind (4, II, 42). Genauere Rechnungen berücksichtigen, daß κ etwas anders lautet, da ja weiter außen das Gas nur teilweise ionisiert ist. Auch sie geben nichts wesentlich anderes (44).

Wir wissen aus Altersbestimmungen der Gesteine, daß die Sonne seit etwa 10^9 Jahren ziemlich unverändert den gleichen Energiebetrag strahlt. Sie hat seitdem gegen 10^{18} erg/g verausgabt. Aus ihrer Gravitationsenergie kann sie ihn nicht entnommen haben, selbst die Zusammenziehung aus einem unendlich ausgedehnten Nebel zu ihrer heutigen Größe gäbe viel weniger. Um aus ihrer inneren Energie Beträge von 10^{18} erg/g oder $10^{11} \cdot 10^7$ erg/g im thermodynamischen Gleichgewicht verausgaben zu können, müßte die Sonne (Abb. 7) Materie von einigen 10^9 Grad Temperatur oder einigen 10^{19} Atmosphären Druck enthalten haben. Dann wäre sie aber vor 10^9 Jahren in einem vom heutigen Zustand sehr verschiedenen Zustand gewesen. Wir müssen also annehmen, daß die Energieerzeugung in der Sonne nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor sich geht; sie muß dann im wesentlichen geschehen durch Umwandlung leichter Atomkerne in schwerere bei Temperaturen,

die wesentlich niedriger sind als die Temperaturen, wo dieser Vorgang im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Die Abschätzungen von ATKINSON und HOUTERMANS (2, 22), die oben erwähnt wurden, zeigen, daß solche Vorgänge bei den in Betracht kommenden Temperaturen hinreichend rasch erfolgen. Auf Schwierigkeiten in der Deutung

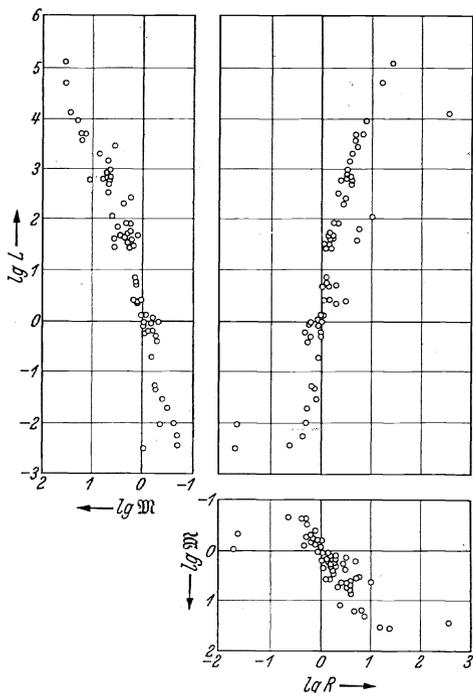


Abb. 10. Verteilung der R -, M -, L -Werte der Fixsterne (nach den Zahlen PIŁOWSKIS).

der Häufigkeit der verschiedenen Elemente, die sich aber vielleicht beheben lassen, sei hier nicht eingegangen (1, 22)¹.

Während ein einzelner Fixstern den Physiker wenig zu interessieren braucht, haben wir in der *Gesamtheit der Fixsterne* ein großes empirisches Material, und es ist denkbar, daß empirische Regeln über die Eigenschaften der Fixsterne irgendwie ein Abbild sind des Verhaltens der Materie bei hohen Drucken und Temperaturen. Wir scheidern die veränderlichen Sterne aus; dann dürfen wir aus der Ähnlichkeit mit der Sonne schließen, daß die Fixsterne insofern im Gleichgewicht sind, als sie sehr lange Zeit hindurch ihre Eigenschaften nicht stark ändern; ihre Energie muß also aus einem Vorrat stammen, dessen Inanspruchnahme nur geringe

Rückwirkung auf die Zustandsvariablen hat. Wahrscheinlich ist es die Umwandlung leichter Atomkerne in schwerere, der Übergang von einem thermodynamisch unwahrscheinlichen Zustand in einen wahrscheinlicheren.

Man kennt Radius R und Energiestrahlung L vieler Sterne, bei einer Anzahl von Sternen auch die Masse M . Die gemessenen Werte sind mit einer gewissen Regelmäßigkeit im R - M - L -Koordinatenraum verteilt. Abb. 10 gibt die Lagen für die Sterne, bei denen die drei Koordinaten bekannt sind [nach PIŁOWSKI; Angaben in (34)]. Für R und L allein hat man sehr viel mehr Material; die entsprechenden Punkte liegen nicht viel anders wie die gezeichneten. Die Sterne zeigen eine Häufung in der Nachbarschaft einer Linie im R - M - L -Raum, die ungefähr durch

¹ Über die Energiequellen der Sterne berichtete in den *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, Bd. 6, E. FREUNDLICH (19).

die Beziehungen $L \sim \mathfrak{M}^4$ (für große \mathfrak{M} ist die Zunahme von \mathfrak{M} etwas schwächer) und $L \sim R^5$ bis $L \sim R^4$ bezeichnet ist. Die R - L -Beziehung ist ein anderer Ausdruck für das bekannte HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm der Spektraltypen und der Leuchtkräfte. Es gibt aber auch zahlreiche Sterne, die der Beziehung nicht folgen, vor allem die sog. Riesensterne (rechts im R - L -Diagramm). Die \mathfrak{M} - L -Beziehung ist ziemlich scharf, die wenigen Riesensterne, deren Masse bekannt ist, fügen sich ein. Einige Sterne sehr geringer Leuchtkraft und ganz kleiner Radien, die sog. weißen Zwerge (links unten im \mathfrak{M} - L - und R - L -Diagramm, links oben im R - \mathfrak{M} -Diagramm), passen weder in die R - L -Beziehung noch in die \mathfrak{M} - L -Beziehung; wir wollen sie nicht zu den gewöhnlichen Fixsternen rechnen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß für die gewöhnlichen Fixsterne eine anscheinend *allgemeine Beziehung zwischen \mathfrak{M} und L* ziemlich gut erfüllt ist (es gibt Anzeichen dafür, daß L bei gleichem \mathfrak{M} noch schwach von R abhängt und mit R zunimmt) und daß für die große Mehrzahl dieser Sterne (die „Hauptreihe“) eine zweite Beziehung leidlich gut erfüllt ist (diese können wir nach Belieben als R - L -Beziehung oder R - \mathfrak{M} -Beziehung ansehen).

Wir wollen sehen, ob unsere Kenntnis vom Verhalten der Materie Anhaltspunkte zum Verständnis solcher Regeln gibt. Um einen Einblick in das Wesen der Schlüsse zu bekommen, vereinfachen wir etwas, ohne uns aber sehr von den wirklichen Überlegungen von EDDINGTON, VOGT u. a. (10, 11, 24, 31, 36, 44, 45, 46) zu entfernen. Die drei Gleichungen des Aufbaues und Energietransportes

$$\frac{d\phi}{dr} = -G\varrho \frac{m}{r^2} \quad (\text{I})$$

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi\varrho r^2 \quad (\text{II})$$

$$\frac{dT^4}{d\phi} = \frac{3}{4\pi G a c} \kappa \frac{l}{m} \quad (\text{III})$$

bestimmen, auch wenn die Zustandsgleichung $\varrho = \varrho(p, T)$ und das Absorptionsgesetz $\kappa = \kappa(p, T)$ bekannt ist, den Aufbau nicht eindeutig, da es nur drei Gleichungen für vier unbekannte Funktionen sind. Es fehlt noch eine Beziehung für die Energieerzeugung. Da man über sie von der Physik her wenig weiß, behandelt man statt der wirklichen Sterne Sternmodelle, indem man eine hypothetische Funktion l hinschreibt. Die folgenden Gleichungen beschreiben einige der vorgeschlagenen oder naheliegenden Modelle (f bedeutet eine für alle Modellsterne angenommene Funktion, σ und τ für alle Modellsterne angenommene Zahlen; a und b sind individuelle Parameter). Mit (IVa) gibt es eine einparametrische Schar von Lösungen (T an der Oberfläche Null gesetzt), mit (IVb) und (IVc) eine zweiparametrische Schar und mit (IVd) eine dreiparametrische Schar von Lösungen.

$$\frac{dl}{dm} = f(\rho, T) \quad \text{z. B. } f = \rho^\sigma T^\tau \quad (\text{IVa})$$

$$\frac{dl}{dm} = f(a, \rho, T) \quad \text{z. B. } f = a \rho^\sigma T^\tau \quad (\text{IVb})$$

$$l = f(a, m) \quad \text{z. B. } l = L \text{ (Punktquellen-Modell)} \quad (\text{IVc})$$

$$l = \frac{L}{\mathfrak{M}} m \text{ (gleichförmige Energieerzeugung)}$$

$$l = L \left(\frac{m}{\mathfrak{M}} \right)^\sigma$$

$$l = f(a, b, m) \quad \text{z. B. } l = \left\{ \begin{array}{l} \frac{L}{bM} m \text{ für } m \leq b \mathfrak{M} \\ L \text{ für } m \geq b \mathfrak{M} \end{array} \right\} \quad (32) \quad (\text{IVd})$$

Wir beschränken uns auf Sternmaterie im Zustand des nichtentarteten Elektronengases, bei dem der Strahlungsdruck noch nicht wesentlich sei

$$\rho \sim \varrho T$$

und nehmen ein Absorptionsgesetz

$$\kappa \sim \varrho^\alpha T^\beta,$$

z. B. das früher genannte Gesetz

$$\kappa \sim \varrho T^{-7/2}, \quad (3)$$

an. Aus einer Lösung der Gleichungen (I), (II), (III) und dieser beiden Beziehungen kann man dann durch eine einfache Ähnlichkeitstransformation neue Lösungen finden, und zwar eine zweiparametrische Schar, deren Mitglieder z. B. durch \mathfrak{M} und R unterschieden werden können. Man setze

$$\frac{r'}{r} = \frac{R'}{R}; \quad \frac{m'}{m} = \frac{\mathfrak{M}'}{\mathfrak{M}}; \quad \frac{\varrho'(r')}{\varrho(r)} = \frac{\mathfrak{M}' R^3}{R'^3 \mathfrak{M}}; \quad \frac{p'(r')}{p(r)} = \frac{\mathfrak{M}'^2 R^4}{R'^4 \mathfrak{M}^2}$$

usw. Wir wollen die Transformationen durch die abgekürzte, leicht verständliche Schreibweise

$$r \sim R, \quad m \sim \mathfrak{M}, \quad \varrho \sim \frac{\mathfrak{M}}{R^3}, \quad p \sim \frac{\mathfrak{M}^2}{R^4}, \quad T \sim \frac{\mathfrak{M}}{R}$$

$$\text{und} \quad L \sim l \sim \frac{\mathfrak{M}^3}{\kappa} \quad (\text{A})$$

beschreiben, wo die Transformation von κ durch den Zusammenhang mit ϱ und T gegeben ist. $\kappa \sim \varrho T^{-7/2}$ gibt $L \sim \mathfrak{M}^{11/2} R^{-1/2}$. Wir erhalten so aus einer Lösung von (I), (II), (III) natürlich nicht alle Lösungen, und aus einer Lösung von (I), (II), (III) und einer der Gleichungen (IV) erhalten wir durch die Transformation vielleicht überhaupt keine Lösung von (IV). Nehmen wir das Modell (IVa) in der rechts stehenden besonderen Form, so erhalten wir aus einer Lösung durch die angegebene Transformation eine neue Lösung, wenn L wie $\rho^\sigma T^\tau$ transformiert wird. Die Transformation liefert dann aus einer Lösung nur eine einparametrische Schar von Lösungen, damit aber alle Lösungen, die es überhaupt gibt. Für die Sterne des Modells (IVa) in der angenommenen besonderen Form gelten zwei R - \mathfrak{M} - L -Beziehungen; alle Sterne des

Modelles liegen auf einer Linie im R - \mathfrak{M} - L -Raum; eine der beiden Beziehungen ist (A). Bei den Modellen (IVa) und (IVb) in einer der rechts angegebenen Formen erhalten wir durch die Transformation wieder Lösungen, und zwar gerade die zweiparametrische Schar aller Lösungen. Alle Sterne dieser Modelle liegen auf einer durch (A) bezeichneten Fläche im R - \mathfrak{M} - L -Raum; der noch nicht bestimmte Faktor in (A) kann nur durch wirkliche Auflösung der Gleichungen bestimmt werden. Im Modell (IVd) können wir nicht auf so einfache Weise aus einer Lösung neue bilden.

Die für die Modelle (IVa), (IVb) und (IVc) in der rechts stehenden Form gültige R - \mathfrak{M} - L -Beziehung

$$L \sim \mathfrak{M}^{11/2} R^{-1/2} \quad (\text{A})$$

liegt in der Nachbarschaft der empirischen Beziehung $L \sim \mathfrak{M}^4$. Genauere Rechnungen mit einem besseren κ -Gesetz, das die nicht vollständige Ionisierung der Atome berücksichtigt (4, 11), bringt die Abhängigkeit von \mathfrak{M} der beobachteten näher; dagegen scheint die Abhängigkeit von $R^{-1/2}$ nicht der Beobachtung zu entsprechen; die Abweichung der empirischen Abhängigkeit kann auf verschiedenen Wasserstoffgehalt der Sterne (also verschiedenes μ in der Zustandsgleichung) geschoben werden (4).

Es sieht also so aus, als hätten wir *in der empirischen \mathfrak{M} - L -Beziehung der gewöhnlichen Sterne einen Ausdruck für die weitgehende Gleichförmigkeit der Sternmaterie in der Zustandsbeziehung und im Gesetz des Energietransportes*. Die zweite empirische Beziehung, die ja nicht so allgemein und nicht so scharf ist, könnte dann mit den Umständen der Energieerzeugung zusammenhängen. So bedeutet die genähert erfüllte Beziehung $\mathfrak{M} \sim R$ in der oben gegebenen Ähnlichkeitsbetrachtung die Übereinstimmung der Temperaturen an entsprechenden Stellen der Sterne.

17. Die dichten Sterne. Es gibt einige wenige Sterne, deren R -, \mathfrak{M} -, L -Werte aus der Reihe fallen, die „weißen Zwerge“. Sie fallen durch ihre Kleinheit bei fast normaler Masse (soweit bekannt) auf und haben mittlere Dichten um 10^5 g/cm^3 und in ihrem Mittelpunkt noch höhere Dichten. Solche Dichten sind an sich auch im Zustand des nicht-entarteten Elektronengases möglich, die Sterne müßten aber dann größere Radien haben. Man muß daher annehmen, daß ihre Materie zum Teil im Zustand des entarteten Elektronengases ist. Sie waren es, die die Aufmerksamkeit der Physiker auf diesen Zustand als Zustand der Materie unter hohen Drucken lenkten [FOWLER (17)].

Wenn der größte Teil der Sternmaterie im entarteten Zustand (der gewöhnliche kondensierte Zustand sei auch zugelassen) ist, so ist die Temperatur ganz unwesentlich für das Verhalten. Für den Aufbau eines Sternes im Gleichgewicht ist also auch Energieerzeugung und Energietransport gleichgültig. Die Gleichung des Aufbaues (1) läßt eine ein-

parametrische Lösungsschar zu, deren Mitglieder etwa durch die Sternmasse \mathfrak{M} unterschieden werden können. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß wir die Zustandsgleichung wirklich kennen, wozu etwa genügt, daß der Stern nicht viel Wasserstoff enthält. Der Radius des Sterns ist eine eindeutige Funktion der Sternmasse, und zwar ist für kleine Massen natürlich $R^3 \sim \mathfrak{M}$. Für mittlere Massen, wo der Hauptteil der Materie nichtrelativistisches entartetes Elektronengas ist, folgt aus der Zustandsgleichung $p \sim \rho^{5/3}$ und der Aufbaugleichung durch eine Ähnlichkeitsbetrachtung $R^3 \sim \frac{1}{\mathfrak{M}}$. Für noch größere Massen wird der innen gelegene Teil der Materie relativistisch entartet. Die alleinige Annahme der Zustandsgleichung $p \sim \rho^{4/3}$ gäbe einen singulären Zusammenhang zwischen \mathfrak{M} und R .

Die wirklich beobachteten weißen Zwerge sind noch etwas größer, als solchen Abschätzungen entspricht. Ihre äußeren Teile sind ja auch, wie man an der hohen Oberflächentemperatur sieht, gasförmig. Nach plausiblen Abschätzungen hat der Siriusbegleiter eine Mittelpunktsdichte von etwas über 10^6 g/cm³ und einen Mittelpunktsdruck von etwa 10^{17} Atmosphären, er kommt also gerade an das Übergangsgebiet zum relativistisch entarteten Elektronengas. VAN MAANENS Stern dürfte wesentlich höhere Mittelpunktsdichte und höheren Mittelpunktsdruck haben, also zum Teil aus relativistisch entartetem Elektronengas bestehen. Dafür, daß die Umwandlung in Neutronen bei den beobachteten Sternen erreicht ist, besteht kein Anzeichen.

CHANDRASEKHAR (7) hat den Aufbau eines Sterns, dessen Temperatur nichts mehr ausmacht, mit einer genaueren Zustandsgleichung, die für das nichtrelativistische und das relativistische Elektronengas gilt, berechnet. Bei zunehmender Masse nimmt der Radius ab, bei Sonnenmasse ist er etwa gleich dem Erdradius, bei noch größerer Masse nimmt er schließlich rasch gegen Null ab; der Radius Null wird bei einer endlichen Masse bald oberhalb der Sonnenmasse erreicht. Dieses letzte Ergebnis ist zunächst nicht ganz wörtlich zu nehmen, denn es ist bei der Berechnung die Zustandsgleichung als für hohe Drucke unbegrenzt gültig angenommen. Dieses Zusammensinken zum Radius Null (oder dem, was ihm in der allgemeinen Relativitätstheorie entspricht) rührt von der großen Kompressibilität der Materie im Zustand des relativistisch entarteten Elektronengases her. Wenn ein Stern oberhalb der Grenzmasse endlichen Radius hätte, so würde der Druck seiner Materie nicht das Gewicht der darüberliegenden Materie aushalten; der Stern würde zusammensinken. Dabei würde zwar der Druck zunehmen, aber nicht rasch genug, um dem jetzt vergrößerten Gewicht der darüberliegenden Schichten gewachsen zu sein.

Die Umwandlung der Materie in Neutronen bei hohen Drucken bedeutet zunächst in einem gewissen Gebiet eine etwas geringere Kompressibilität als die des relativistisch entarteten Elektronengases; die

Grenzmasse für endlichen Radius wird also noch ein wenig hinausgeschoben. Wenn wir aber zu sehr kleinen Radien gekommen sind, wird die Gravitationsenergie der Teilchen von der Größenordnung ihrer Ruheenergie und die Grundlagen unserer Rechnungen versagen. Wir dürfen aus den Rechnungen von CHANDRASEKHAR oder ähnlichen mit Berücksichtigung der Neutronenumwandlung angestellten nur da etwas schließen, wo die Sternradien noch nicht so klein sind, daß sie mit der (Abschnitt 2) kritischen Länge von einigen 10^5 cm vergleichbar werden; wir können also schließen, daß Sterne hinreichender Masse so klein werden können.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß die Sterne, die jetzt im gewöhnlichen Zustand sind, sich zu einem diffusen, kalten Nebel ausdehnen; sie müßten aber dann damit anfangen, ehe ihr Energievorrat der Abweichung der chemischen Zusammensetzung aufgebraucht ist. Wenn sie das nicht tun, müssen sie sich schließlich zusammenziehen und dichte Sterne werden. Die Sterne großer Masse könnten dabei die oben erwähnten kleinen Radien dadurch vermeiden, daß sie große Teile der beim Zusammenziehen freiwerdenden Gravitationsenergie abstrahlen. Bei Zusammenziehung auf Erdradius wird diese Energiemenge vergleichbar mit $\mathcal{M}c^2$, der Stern verringert also seine Masse beträchtlich. Sie können vielleicht auch infolge hohen Strahlungsdruckes an der Oberfläche Materie verlieren (7). Als *mögliches Endstadium der Sternentwicklung* dürfen wir also Sterne mäßiger Masse und sehr hoher Dichten erwarten.

Literaturverzeichnis ¹.

1. ATKINSON, R. D'E.: (Entstehung der Kerne.) *Astrophysic. J.* **73**, 250, 308 (1931).
2. — u. F. G. HOUTERMANS: (Eindringen von Protonen in Kerne.) *Z. Physik* **54**, 656 (1929).
3. BETHE, H.: (Kernenergien.) *Physic. Rev.* **47**, 633 (1935).
4. BIERMANN, L.: (Sternmodelle.) *Z. Astrophysik* **3**, 116 (1931).
5. BLOCH, F.: (Metallische Leitung.) *Z. Physik* **52**, 555 (1928).
6. BRIDGMAN, P. W.: Theoretically interesting aspects of high pressure phenomena. *Rev. mod. Physics* **7**, 1 (1935).
7. CHANDRASEKHAR, S.: (Sterne aus entarteter Materie.) *Monthly not.* **91**, 456 (1923); **95**, 207, 226, 676 (1935).
8. — and L. ROSENFELD: (Paarerzeugung.) *Nature (Lond.)* **135**, 999 (1935).
9. EDDINGTON, A. S.: (Opazität.) *Monthly not.* **83**, 32, 98 (1922), 431 (1923); **84**, 104, 308 (1924).
10. — (\mathcal{M} - L -Beziehung.) *Monthly not.* **84**, 308 (1924).
11. — The internal constitution of the stars. Cambridge 1926. Der innere Aufbau der Sterne. Berlin 1928.
12. EMDEN, R.: Gaskugeln. Leipzig u. Berlin 1907. Thermodynamik der Himmelskörper. *Enzyklop. math. Wiss.* **6/2**, 373 (1926).
13. EULER, H.: (Streuung von Licht an Licht.) *Ann. Physik* (5) **26**, 398 (1936).

¹ Die in Klammern gesetzten Angaben sollen kurz den für uns wichtigen Inhalt der Arbeit kennzeichnen.

14. FERMI, E.: (Ideales Gas.) *Z. Physik* **36**, 902 (1926).
15. FLEISCHMANN, R. u. W. BOTHE: Künstliche Kernumwandlung. *Erg. exakt. Naturwiss.* **14**, 1 (1935).
16. FLÜGGE, S.: (Neutronen im Stern.) *Z. Astrophysik* **6**, 272 (1933).
17. FOWLER, R. H.: (Dichte Materie aus entartetem Elektronengas.) *Monthly not.* **87**, 114 (1926).
18. — and E. A. GUGGENHEIM: (Ionisierung der Sternmaterie.) *Monthly not.* **85**, 939, 961 (1925).
19. FREUNDLICH, E.: Die Energiequellen der Sterne. *Erg. exakt. Naturwiss.* **6**, 27 (1927).
20. GAMOW, G.: (Eindringen von α -Teilchen in Kerne.) *Z. Physik* **52**, 510 (1928).
21. GAUNT, J. A.: (Strahlung der Elektronen.) *Z. Physik* **59**, 508 (1930).
22. HOUTERMANS, F. G.: Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns. *Erg. exakt. Naturwiss.* **9**, 123 (1930).
23. JEANS, J. H.: (Ionisation der Sternmaterie.) *Observatory* **40**, 43 (1917). (War mir nicht zugänglich.)
24. — *Astronomy and Cosmogony*. Cambridge 1928.
25. KOTHARI, D. S.: (Leitfähigkeit eines Elektronengases.) *Philosophic. Mag.* (7) **13**, 361 (1932). — *Monthly not.* **93**, 61 (1932).
26. — u. R. C. MAJUMDAR: (Opazität.) *Astron. Nachr.* **244**, 65 (1931).
27. KRAMERS, H. A.: (Strahlung der Elektronen.) *Philosophic. Mag.* **46**, 836 (1923).
28. MAJUMDAR, R. C.: (Opazität.) *Astron. Nachr.* **243**, 5 (1931); **247**, 217 (1932).
29. MILNE, E. A.: (Opazität.) *Monthly not.* **85**, 750 (1925).
30. — (Energie der Elektronen eines Atoms.) *Proc. Cambridge philos. Soc.* **23**, 794 (1927).
31. — *Thermodynamics of the stars*. *Handbuch der Astrophysik*, Bd. 3/1, S. 64. 1930, insbes. S. 183f.
32. — (Sternmodelle.) *Monthly not.* **90**, 769; **91**, 1 (1930); **92**, 610 (1922). — *Z. Astrophysik* **4**, 75; **5**, 337 (1932).
33. MØLLER, C. and S. CHANDRASEKHAR: (Relativistisch entartetes Gas.) *Monthly not.* **95**, 673 (1935).
34. NERNST, W.: (Sternentwicklung.) *Z. Physik* **97**, 511 (1935).
35. OPPENHEIMER, J. R.: (Strahlung der Elektronen.) *Z. Physik.* **52**, 725 (1929).
36. ROSSELAND, S.: *Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage*. Berlin 1931.
37. SAHA, M. N.: (Ionisierung in Sternen.) *Z. Physik* **6**, 40 (1921). — *Proc. roy. Soc. A* **99**, 135 (1921).
38. SOMMERFELD, A. u. H. BETHE: *Elektronentheorie der Metalle*. *Handbuch der Physik*, 2. Aufl., Bd. 24/2, S. 333. 1933.
39. SLATER, J. C. and H. M. KRUTTER: (Feste Körper unter hohem Druck.) *Physic. Rev.* **47**, 559 (1935).
40. STERNE, T. E.: (Elementumwandlung im thermodynamischen Gleichgewicht.) *Monthly not.* **93**, 736, 767, 770 (1933).
41. STONER, E. C.: (Entartetes Elektronengas.) *Monthly not.* **92**, 651 (1932).
42. STRØMGREN, B.: (Sternmodell.) *Z. Astrophysik* **2**, 345 (1931).
43. — (Wasserstoffgehalt der Sterne, Opazität.) *Z. Astrophysik* **4**, 118 (1932); **7**, 222 (1933).
44. — *Thermodynamik der Sterne und Pulsationstheorie*. *Handbuch der Astrophysik*, Bd. 7, S. 121 (1936).
45. VOGT, H.: (\mathfrak{M} - L -Beziehung.) *Astron. Nachr.* **226**, 301 (1926).
46. — *Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne*. *Erg. exakt. Naturwiss.* **6**, 1 (1927).

Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode.

Von HANS KOPFERMANN, Berlin-Charlottenburg.

Mit 20 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	229
I. Ablenkungsversuche an Molekülstrahlen	230
1. Das magnetische Moment des H ₂ -Moleküls bei niedrigen Temperaturen	231
2. Die Ablenkungsmethode	233
a) Homogene Geschwindigkeit im Strahl	233
b) Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung im Strahl	234
c) Berücksichtigung der Strahlbreite	236
d) Gang einer μ -Bestimmung bei H ₂	237
3. Die experimentelle Anordnung	238
4. Meßergebnisse	240
a) Reines Para-H ₂ ; Bestimmung von μ_R	240
b) Gewöhnliches H ₂ -Gemisch; Bestimmung von μ_P	241
c) Reines D ₂	241
II. Ablenkungsversuche an Atomstrahlen	242
1. Das wirksame magnetische Gesamtmoment eines Atoms im ² S _{1/2} -Zustand bei verschiedener Kopplung	242
2. Die Bestimmung der Kernquantenzahl <i>I</i>	245
a) Die Aufspaltungsmethode	245
b) Die Nullmomentmethode	247
3. Die Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungsenergie ΔW	249
a) Nach der Nullmomentmethode	249
b) Nach der Ablenkungsmethode	250
4. Berechnung des magnetischen Kernmomentes μ_K aus ΔW	252
5. Die Vorzeichenbestimmung von μ_K	253
III. Diskussion der Ergebnisse	255
Literaturverzeichnis	261

Einleitung.

In Band XI dieser Sammlung wurde über Ergebnisse der Kernmomentenforschung berichtet, die durch Beobachtung der Hyperfeinstruktur von Atomlinien mit hochauflösenden Spektralapparaten gewonnen waren (23). Neben dieser optischen Methode ist in allerjüngster Zeit eine andere Arbeitsweise ausgebildet worden, welche die Kernmomente durch Ablenkung von Molekül- und Atomstrahlen in einem inhomogenen Magnetfeld zu bestimmen erlaubt und die den Hyperfeinstrukturuntersuchungen teils prüfend, teils ergänzend zur Seite

steht. Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind allerdings durch die Eigenart der Methode auf eine relativ geringe Zahl von Objekten beschränkt. Erfreulicherweise erstreckt sich aber ihr Anwendungsgebiet in der Hauptsache auf diejenigen Elemente, bei denen die Hyperfeinstrukturmethode bisher nur bedingte Aussagen machen konnte oder sogar völlig versagte.

Die Molekularstrahlmethode wird heute in zwei verschiedenen Weisen angewandt, und zwar als

1. Ablenkung von Molekülstrahlen (STERN und Mitarbeiter) und
2. Ablenkung von Atomstrahlen (RABI und Mitarbeiter).

Die erste Methode, die bisher nur auf das leichte und schwere Wasserstoffmolekül angewandt worden ist, liefert bei bekanntem mechanischen Kernmoment unmittelbar das magnetische Kernmoment. Die zweite Methode erlaubt das mechanische Moment des Atomkernes, die Hyperfeinstrukturaufspaltung des Normalzustandes der Elektronenhülle und das Vorzeichen des magnetischen Kernmomentes zu bestimmen. Aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Atomgrundzustandes wird dann in üblicher Weise das magnetische Moment des Kernes berechnet. Die heute vorliegenden Ergebnisse dieser Methode erstrecken sich auf das Wasserstoffatom und die Alkalien.

Beide Methoden sollen im folgenden sowohl der experimentellen Arbeitsweise nach als auch bezüglich ihrer Ergebnisse näher besprochen werden. Dabei wird angestrebt, die Resultate der Molekularstrahlmethode mit denen anderer Methoden, vor allem der Hyperfeinstrukturforschung, möglichst kritisch zu vergleichen und die Arbeitsgebiete gegeneinander abzugrenzen.

I. Ablenkungsversuche an Molekülstrahlen.

Obwohl Versuche über Ablenkung von Molekülstrahlen bisher nur an leichtem und schwerem Wasserstoff (H_2 und D_2) gemacht worden sind und aller Voraussicht nach bezüglich ihrer eindeutigen Auswertung auch auf diese beschränkt bleiben werden, so soll doch in aller Ausführlichkeit auf die Molekülstrahlmethode eingegangen werden, da sie vorläufig neben der Atomstrahlmethode die einzige ist, welche eine unmittelbare Bestimmung der magnetischen Momente von Proton und Neutron ermöglicht. Sowohl für den Kernaufbau als für eine Theorie der Elementarteilchen ist gerade die Kenntnis dieser Größen von so ausschlaggebender Bedeutung, daß die Ergebnisse aller Methoden, die uns diese Kenntnis vermitteln können, herangezogen werden müssen, um ein möglichst gesichertes Resultat zu erhalten.

Die Schwierigkeit der Auswertung der Molekülablenkungsversuche liegt, abgesehen von der außerordentlichen Kleinheit des wirksamen magnetischen Momentes, in der Mannigfaltigkeit, mit der ein zweiatomiges Molekül auf ein äußeres Magnetfeld reagiert. Dies soll an dem einfachsten Beispiel, dem H_2 -Molekül, erläutert werden.

1. Das magnetische Moment des H_2 -Moleküls bei niedrigen Temperaturen.

Unter den Bedingungen des Ablenkungsversuches befindet sich das H_2 -Molekül bezüglich seiner Elektronen im tiefsten Zustand; die beiden Elektronen besitzen keine Bahndrehimpuls Momente, ihre Eigendrehimpuls Momente stehen antiparallel zueinander. Bei festgehaltenen Kernen liefert daher die Elektronenhülle keinen Beitrag zum Magnetismus des Moleküls. Dieser stammt vielmehr von der Rotation der Kerne um ihren gemeinsamen Schwerpunkt, der Rückwirkung dieser Bewegung auf die Elektronenhülle und von den magnetischen Eigenmomenten der Kerne.

Die reine Rotation der Kerne gibt Anlaß zu einem magnetischen Moment von der Größe $\frac{e}{2Mc} \cdot \frac{h}{2\pi} J$, wenn M die Protonenmasse und J die Rotationsquantenzahl bedeuten. $\frac{e}{2Mc} \frac{h}{2\pi} = 5,02 \cdot 10^{-24}$ erg/Gauß, der 1838. Teil eines BOHRschen Magnetons, wird als ein Kernmagneton (K.M.) bezeichnet. Betrachtet man — unter Vernachlässigung der Störung der Elektronenbewegung durch das Magnetfeld der Kernrotation — die Elektronenhülle als starr mit den Kernen mitrotierend, so liefert auch die Elektronenhülle durch diese Rotation einen Beitrag zum Gesamtmoment, das „Mitführungsmoment“, das dem Rotationsmoment der Kerne wegen des umgekehrten Vorzeichens der Elektronenladung entgegenwirkt. Unter Berücksichtigung des störenden Magnetfeldes, das die Kernrotation erzeugt, wird in der Elektronenhülle ein Moment induziert, welches das Mitführungsmoment zum Teil kompensiert, so daß sich als Gesamteffekt eine Rotation der Elektronenhülle ergibt, die hinter der Kernrotation zurückbleibt. Das aus beiden Bewegungen resultierende Rotationsmoment ist ebenso wie das reine Kernrotationsmoment proportional zur Quantenzahl J , da auch alle Rückwirkungen der Kernrotation auf die Elektronenhülle — wegen ihrer Proportionalität zur Kernrotationsgeschwindigkeit — proportional mit J gehen. *Die auftretenden Rotationsmomente sind also ganze Vielfache eines Grundmomentes μ_R .*

Eine Abschätzung von WICK (50) führt zu folgendem Resultat: das ungestörte Rotationsmoment hat den Wert $\mu' = \frac{e}{2Mc} \frac{h}{2\pi} J - \frac{e}{2c} \omega \sum (x^2 + y^2)$, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Kerne ist. Die Kernrotationsachse ist als z -Achse gewählt. Durch die Kernrotation entsteht das Magnetfeld $H = -\frac{2mc}{e} \omega$, dessen Wirkung auf die Elektronenbewegung sich in dem magnetischen Zusatzmoment äußert:

$$H \left[-\frac{e^2}{4mc^2} \sum (x^2 + y^2) + \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum' \frac{|L_{0,n}|^2}{E_n - E_0} \right].$$

Hierin bedeuten $L_{0,n}$ die Matrixelemente der z -Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronen und E_n die Energien der verschiedenen Elektronenquantenzustände. Die Σ' ist über alle angeregten Elektronenzustände

zu erstrecken. Das erste Glied entspricht dem Diamagnetismus der Elektronenhülle auf Grund der Ladungsverteilung im feldfreien Zustand, das zweite Glied berücksichtigt die Änderung der Ladungsverteilung, die durch das Magnetfeld hervorgerufen wird. Das diamagnetische Glied hebt das Mitführungsmoment gerade auf, so daß unter Berücksichtigung des Wertes von H das resultierende Rotationsmoment die Form bekommt:

$$\mu = \frac{e}{2Mc} \frac{h}{2\pi} \left(1 - \frac{4}{m\varrho^2} \sum' \frac{|L_{0,n}|^2}{E_n - E_0} \right) \cdot J = \mu_R \cdot J.$$

ϱ ist der Abstand der Kerne voneinander. Die Abschätzung liefert für μ_R Werte zwischen 0,36 und 0,93 K.M.

Aus Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (3) und das Bandenspektrum von H_2 (18) ist sichergestellt, daß jeder H -Kern ein mechanisches Eigenmoment mit der Quantenzahl $I = 1/2$ besitzt. In den geraden Rotationszuständen (Para- H_2) sind die Kernmomente abgesättigt ($I_{\text{res}} = 0$), in den ungeraden Rotationszuständen (Ortho- H_2) stehen sie parallel zueinander ($I_{\text{res}} = 1$). Die Parazustände sagen daher nichts über die magnetischen Eigenmomente der Kerne aus, geben aber Aufschluß über die Größe des magnetischen Momentes, das durch die Rotation der Kerne verursacht wird. In den Orthozuständen wirken sich beide Momente aus.

Um zu sehen, was die einzelnen Rotationszustände bei einer bestimmten Temperatur zum magnetischen Moment einer Molekülgesamtheit beitragen, muß man die Verteilung über diese Zustände in Rechnung ziehen. Wegen des extrem kleinen Trägheitsmomentes von H_2 (und auch noch von D_2) liegen seine Rotationsniveaus so weit auseinander, daß bei niedrigen Temperaturen praktisch nur ganz wenige Zustände besetzt sind. Dadurch wird bei H_2 (und D_2 — und nur bei diesen —) die Auswertung der Ablenkungsversuche relativ einfach. Bei der Temperatur der flüssigen Luft befinden sich 98,3% der Paramoleküle im Zustand $J = 0$ und 1,7% in $J = 2$. Alle höheren Parazustände sind praktisch unbesetzt. Bei Zimmertemperatur hat man 52,2% im Zustand mit $J = 0$, 46,1% in $J = 2$ und 1,4% in $J = 4$. Reiner Parawasserstoff sollte daher bei flüssiger Luft so gut wie unmagnetisch sein, bei höheren Temperaturen dagegen ein magnetisches Moment besitzen, das von den Rotationsmomenten der besetzten höheren Rotationsquantenzustände herrührt.

Bei jedem Orthozustand hat man mit einem magnetischen Moment von der doppelten Größe eines Protonenmomentes zu rechnen, welches aus dem Parallelstehen der Eigenmomente der beiden Kerne resultiert. Dazu kommt der Betrag des Rotationsmomentes $\mu_R \cdot J$, wenn man die durch die oben angegebene Überlegung berechtigte Annahme macht, daß das aus dem Para- H_2 berechnete μ_R auch das magnetische Rotationsquant der Orthozustände ist. Durch Temperaturerniedrigung ist hier das Rotationsmoment nicht wegzuschaffen, da der niedrigste Orthozustand die Rotationsquantenzahl $J = 1$ besitzt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft befinden sich praktisch alle Orthomoleküle in diesem Zustand.

Zu beachten ist schließlich noch, daß gewöhnlicher Wasserstoff aus 25% Para- und 75% Ortho-H₂ besteht.

2. Die Ablenkungsmethode.

a) **Homogene Geschwindigkeiten im Strahl.** Ein neutrales Atom oder Molekül der Masse M , das ein magnetisches Moment μ besitzt, erfährt beim Durchlaufen einer Wegstrecke von l cm in einem Magnetfeld der Inhomogenität $\frac{\partial H}{\partial s}$ eine Ablenkung:

$$s = \frac{1}{2} \frac{\mu_{\text{eff}}}{M} \frac{\partial H}{\partial s} \frac{l^2}{v^2}, \tag{1a}$$

wenn v seine Geschwindigkeit ist. Das wirksame magnetische Moment μ_{eff} ist dabei die Komponente von μ in der Feldrichtung. Wenn der Auffänger l' cm hinter dem Feldende steht, so gilt:

$$s = \frac{1}{2} \frac{\mu_{\text{eff}}}{M v^2} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll'). \tag{1b}$$

Im Falle von H₂ läßt sich nach dem bisher Gesagten leicht angeben, wie sich die Moleküle in den verschiedenen Rotationszuständen bei dem Durchlaufen des Feldes verhalten. Der Zustand $J = 0$ ist unmagnetisch; die in ihm vorhandenen Moleküle werden nicht abgelenkt.

Im Zustand $J = 2$ ist ein magnetisches Moment $\mu = 2 \mu_R$ vorhanden. Dieses kann sich, da die Komponente von J in der Feldrichtung die Werte $m_J = 2, 1, 0, -1, -2$ hat, in fünffacher Weise einstellen. Man erhält daher $\mu_{\text{eff}} = \pm 2 \mu_R, \pm 1 \mu_R$ oder 0. Jede der fünf Einstellungsmöglichkeiten besitzt die gleiche Wahrscheinlichkeit, so daß ein Strahl, der nur Moleküle in diesem Rotationszustand besäße, sich beim Durchlaufen des Feldes in fünf gleich intensive Einzelstrahlen auflösen würde, deren Ablenkung s nach Formel (1) unter Benutzung der fünf verschiedenen Werte von μ_{eff} für eine bestimmte Geschwindigkeit v zu berechnen ist: ein Teilstrahl bleibt unabgelenkt (mittlerer Strich in Abb. 1), zwei Strahlen haben je rechts und links den Abstand S_R von diesem, die beiden anderen entsprechend dem doppelten Abstand vom unabgelenkten Strahl (siehe Abb. 1). Dem Zustand $J = 4$ entspricht die in Abb. 2 gezeichnete neunfache Aufspaltung.

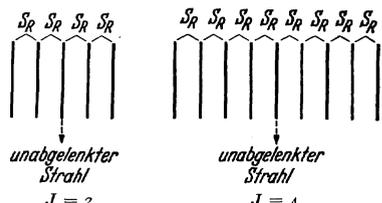


Abb. 1 und 2. Aufspaltung der Para-H₂-Zustände $J = 2$ und $J = 4$ im inhomogenen Magnetfeld für eine bestimmte Strahlgeschwindigkeit.

Bezüglich der Zustände mit ungeradem J , wo Rotations- und Kernmoment vorhanden sind, ist zu beachten, daß die äußerst geringe Kopplung zwischen beiden in den starken Magnetfeldern, die beim Versuch zur Anwendung kommen (etwa 20000 Gauß), völlig aufgehoben wird. Es stellt sich daher jedes unabhängig vom anderen ins Feld ein. Entsprechend der dreifachen Einstellungsmöglichkeit des resultierenden Kerneigenimpulses mit der Quantenzahl $I_{\text{res}} = 1$ ($m_I = 1, 0, -1$)

erhält man für jeden Orthozustand drei effektive magnetische Momente: $\pm 2 \mu_P$ und 0, wenn μ_P das magnetische Eigenmoment des Protons ist. Zu jedem von ihnen treten dann noch die effektiven Rotationsmomente je nach ihrer Einstellung additiv oder subtraktiv hinzu. Für den Rotationszustand $J = 1$ z. B. ist zu jedem der drei obigen effektiven Kernmomente $+\mu_R$, $-\mu_R$ oder 0 hinzuzufügen, je nachdem, ob $J = 1$ parallel, antiparallel oder senkrecht zum Felde steht. Unter der Voraussetzung, daß μ_P annähernd dreimal so groß wie μ_R ist, ergibt sich für diesen Zustand im inhomogenen Felde das Aufspaltungsbild der Abb. 3. S_R ist hier derselbe Abstand wie in den Abb. 1 und 2, S_P entspricht der Ablenkung des effektiven Momentes $2 \mu_P$.

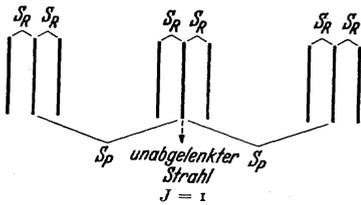


Abb. 3. Aufspaltung des Ortho- H_2 -Zustandes $J = 1$ für die gleiche Geschwindigkeit.

Es ist zu berücksichtigen, daß im Molekülstrahl eine MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung herrscht und daß durch die Geometrie der Versuchsanordnung bereits ohne Feld eine bestimmte Strahlform endlicher Breite vorgegeben wird. Die Intensitätsverteilung im feldlosen Strahl läßt sich zwar aus Spaltweiten und Apparatdimensionen berechnen; sie wird aber durch Streuung

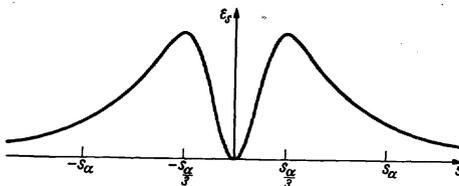


Abb. 4. Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl bei „unendlich schmalen“ Spalt.

der Moleküle, unvollkommene Strahlbildung usw. in rechnerisch nicht erfaßbarer Weise modifiziert. Man muß daher eine vereinfachende Annahme über sie machen. Es wird meist angenommen, daß die Intensität über die ganze Strahlbreite $2a$ konstant sei (Rechteckform), was für nicht zu enge Spalte der Wirklichkeit sehr nahe kommt¹. Die Weite a wird gleich der gemessenen Halbwertsbreite des Strahles gesetzt. Den folgenden nach dem Vorgang von SEMENOFF (47) und STERN (48) abgeleiteten Intensitätsformeln wird die Rechteckform zugrunde gelegt.

b) Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung im Strahl. Die aus dem Ofen austretenden Teilchen haben die Geschwindigkeitsverteilung, die dem thermischen Gleichgewicht im Ofen entspricht. Wenn man nicht besondere Vorsorge für eine „Monochromatisierung der Geschwindigkeit“ trifft — was bisher bezüglich der Molekülversuche nicht geschehen ist —, so wird bereits bei unendlich schmalen Strahl (abgesehen vom mittleren unabgelenkten Strich) jeder der in den Abb. 1

¹ Von manchen Autoren wird die Trapezform bevorzugt, die auf Grund der reinen Strahlgeometrie zu erwarten ist.

bis 3 gezeichneten Striche in eine breite, nach großen Ablenkungen hin langsamer abfallende Verteilung auseinandergezogen, deren „Halbwertsbreite“ von der Größe der Ablenkung selbst ist.

Zur Berechnung der Verteilungsform in jedem symmetrisch zu $s = 0$ gelegenen Strahlenpaar sei die im feldlosen Strahl pro cm der Strahlbreite und pro sec auf den Auffänger treffende Teilchenzahl, welche das zum betrachteten Paar gehörige μ_{eff} besitzt, mit E_0 bezeichnet. Alle etwa auf den Bereich ds_0 in der Mitte des feldlosen Strahles kommenden Teilchen der Intensität $E_0 ds_0$ werden gemäß ihren verschiedenen Geschwindigkeiten nach (1) an verschiedene Stellen s abgelenkt ($s \sim \frac{I}{v^2}$), und zwar treten diejenigen von ihnen, deren Geschwindigkeit im Bereich zwischen v und $v + dv$ liegt, zwischen s und $s + ds$ mit einer Intensität ϵ_s auf, die sich leicht angeben läßt. Bezeichnet man mit α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit und mit s_α die ihr entsprechende Ablenkung, so ist wegen (1)

$$s = s_\alpha \frac{\alpha^2}{v^2} \quad \text{und} \quad ds = -2 s_\alpha \frac{\alpha^2}{v^3} dv.$$

Von den auf das Stück ds_0 pro sec auftreffenden Teilchen haben eine Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$:

$$E_0 ds_0 \frac{2}{\alpha^4} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv.$$

Wegen der symmetrischen Aufspaltung in zwei Strahlen werden diese im Felde zu gleichen Teilen je rechts und links auf den Bereich ds im Abstand $\pm s$ abgelenkt. Greift man z. B. den rechten (dem $+$ -Zeichen entsprechenden) Bereich heraus, so fällt auf ihn pro sec die Teilchenzahl:

$$\frac{I}{2} E_0 ds_0 \frac{2}{\alpha^4} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} v^3 dv = \frac{I}{2} E_0 ds_0 e^{-\frac{s_\alpha}{s} \frac{s_\alpha^2}{s^3}} ds.$$

Der Intensitätsbeitrag ϵ_s an der Stelle s im abgelenkten Strahl, den der Bereich ds_0 des feldlosen Strahles liefert, ist daher:

$$\epsilon_s = \frac{I}{2} E_0 ds_0 e^{-\frac{s_\alpha}{s} \frac{s_\alpha^2}{s^3}}, \quad (2)$$

wobei

$$s_\alpha = \frac{\mu_{\text{eff}}}{4kT} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll')$$

($k = \text{BOLTZMANN-Konstante}$)

ist. Führt man die maximale Intensität im abgelenkten Strahl ϵ_{max} ein, die bei $s_{\text{max}} = \frac{s_\alpha}{3}$ erreicht wird, so ergibt sich:

$$\epsilon_\alpha = \frac{27}{e^3} \epsilon_{\text{max}} e^{-\frac{s_\alpha}{s} \left(\frac{s_\alpha}{s}\right)^3}.$$

Diese Verteilungsfunktion des abgelenkten Strahls bei „unendlich schmalen Spalt“ ist unter der Voraussetzung $\epsilon_{\text{max}} = 1$ in Abb. 4 als Funktion der Ablenkung s eingetragen. Die Stellen s_h , bei denen ϵ_s auf die Hälfte von ϵ_{max} abgesunken ist, liefern als „Halbwertsbreite“:

$$\Delta h \approx \frac{s_\alpha}{4} = \frac{\mu_{\text{eff}}}{16kT} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll') \sim \frac{I}{T}.$$

Die Halbwertsbreite geht umgekehrt mit der absoluten Temperatur und ist unabhängig vom Molekulargewicht. Je niedriger also die Strahltemperatur, desto größer wird die Ablenkung, desto breiter wird aber auch der Strahl.

c) **Berücksichtigung der Strahlbreite.** Die wirkliche Form des betrachteten Strahlenpaares erhält man durch Integration über die Breite $2a$ des feldlosen Strahls. Um diese leicht ausführen zu können, setzt man für den Abstand von ds_0 an der Stelle s_0 im feldlosen Strahl bis zum zugehörigen ds an der Stelle s im abgelenkten Strahl den Wert $s' = s - s_0$ (s. Abb. 5). Es geht dann (2) über in:

$$\varepsilon_s = dE_s = \frac{1}{2} E_0 e^{-\frac{s_\alpha}{s'}} \frac{s_\alpha^2}{s'^3} ds'$$

und die Integration über s' von $s - a$ bis $s + a$ liefert für die Intensität E_s an der Stelle s im abgelenkten Strahl:

$$E_s = \frac{1}{2} E_0 \left[F\left(\frac{s_\alpha}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_\alpha}{s-a}\right) \right] \text{ für } s > a \quad (3a)$$

$$E_s = \frac{1}{2} E_0 \left[F\left(\frac{s_\alpha}{a+s}\right) + F\left(\frac{s_\alpha}{a-s}\right) \right] \text{ für } s < a \quad (3b)$$

Aus (3b) ergibt sich das für alle nachfolgenden Messungen wichtige Verhältnis der Intensität in der Strahlmitte bei angelegtem Feld zur Intensität in der Strahlmitte ohne Feld:

$$\frac{E_{s=0}}{E_0} = F\left(\frac{s_\alpha}{a}\right). \quad (3c)$$

Die Strahlbreite macht sich nach (3) so bemerkbar: die Halbwertsbreite wird mit wachsender Strahlbreite $2a$ größer; das Intensitätsmaximum, das bei „unendlich schmalen Spalt“ ($a \ll \frac{s_\alpha}{3}$) bei $\frac{s_\alpha}{3}$ liegt, rückt um so näher

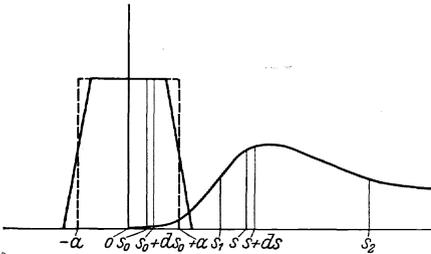


Abb. 5. Schema zur Berechnung der Intensität im abgelenkten Strahl bei endlicher Strahlbreite.

an die Mitte des unabgelenkten Strahls heran, je größer a wird. Für $a > \frac{s_\alpha}{3}$ liegt das Intensitätsmaximum bereits an der Stelle $s = 0$.

Hat man nicht *ein* μ_{eff} , d. h. *ein* Strahlenpaar, sondern mehrere, so überlagern sich die Verteilungen, die zu den verschiedenen μ_{eff} gehören, zu einer Gesamtverteilung. An Stelle engbegrenzter Einzelstrahlen, wie sie in den Abb. 1–3 gezeichnet sind, erhält man daher eine kontinuierliche, zu $s = 0$ symmetrische Verteilung, deren Intensität an jeder Stelle s aus den Formeln (3a und b) unter Berücksichtigung der Gewichte der Einzelstrahlen zu berechnen ist.

Wie sich diese aus der Besetzung der verschiedenen Rotationszustände ergeben, soll am Gemisch des gewöhnlichen Wasserstoffs bei 90° abs. gezeigt werden. Unter diesen Bedingungen erfahren *keine* Ablenkung: $\frac{1}{3}$ aller Moleküle, nämlich der gesamte Parawasserstoff (der sich ja bei dieser Temperatur nur in $J = 0$ befindet) und außerdem, da von den Orthozuständen nur der mit $J = 1$ besetzt ist, $\frac{1}{9}$ Orthowasserstoff (der mittlere Strich von Abb. 3). Die restlichen $\frac{8}{9}$ Orthomoleküle werden in vier symmetrisch zum unabgelenkten Strahl gelegene

Strahlenpaare abgelenkt, von denen jedem einzelnen Strahl das Gewicht $\frac{1}{12}$ zukommt; und zwar haben je zwei von ihnen für die Geschwindigkeit α die Ablenkung (s. Abb. 3).

$$\begin{aligned}s_{\alpha_1} &= \pm S_R \\ s_{\alpha_2} &= \pm S_P \\ s_{\alpha_3} &= \pm (S_P + S_R) \\ s_{\alpha_4} &= \pm (S_P - S_R).\end{aligned}$$

Jede zu diesen acht Ablenkungen gehörige Verteilung liefert an der Stelle $s = 0$ einen Beitrag. Für die Intensität an der Stelle $s = 0$ mit Feld relativ zur Intensität ohne Feld bekommt man daher aus (3c) die Bedingung:

$$\frac{E_{s=0}}{E_0} = \frac{1}{4} + \frac{1}{12} + \frac{1}{6} \left[F\left(\frac{S_R}{a}\right) + F\left(\frac{S_P}{a}\right) + F\left(\frac{S_P + S_R}{a}\right) + F\left(\frac{S_P - S_R}{a}\right) \right] \quad (3d)$$

$T = 90^\circ$ abs., gewöhnlicher Wasserstoff.

Entsprechende Aussagen über die Strahlintensität an einer beliebigen Stelle s für eine beliebige Temperatur T lassen sich aus den Formeln (3a und b) machen.

d) Gang einer μ -Bestimmung bei H_2 . Zunächst werden an reinem Para- H_2 bei verschiedenen Temperaturen Ablenkungsversuche gemacht; etwa bei 290° abs., wo, wie oben angegeben, sich 52% der Paramoleküle im Zustand $J = 0$, 46% in $J = 2$ und 1,4% in $J = 4$ befinden. Erstere werden nicht abgelenkt; dasselbe gilt für $\frac{1}{5}$ der zweiten Art (mittlerer Strich in Abb. 1). Von den anderen $\frac{4}{5}$ mit $J = 2$ werden $\frac{2}{5}$ mit dem effektiven Moment $\pm \mu_R$ und die letzten $\frac{2}{5}$ mit einem $\mu_{\text{eff}} = \pm 2 \mu_R$ je nach rechts und links abgelenkt. Die in $J = 4$ befindlichen Moleküle benehmen sich entsprechend. Setzt man versuchsweise für das Rotationsgrundmoment μ_R irgendeinen Wert ein, etwa $\mu_R = 1 \text{ K.M.}$, so lassen sich nach (1) die zugehörigen s_α berechnen. Diese in Formel (3a) eingesetzt, ergeben unter Berücksichtigung der Gewichte der Einzelstrahlen bei der angegebenen Besetzungsweise die zu erwartende Intensität in beliebigem Abstand s von der Strahlmitte. Als Wert für a wird die gemessene Halbwertsbreite des feldlosen Strahls benutzt. s_α und damit μ_R werden nun so lange variiert, bis die berechnete Intensität E_s mit der gemessenen übereinstimmt. Eine Kontrolle bildet die Berechnung des Intensitätsverhältnisses in der Strahlmitte mit und ohne Feld aus (3c). Hier kann der feldlose Strahl recht breit gemacht werden, so daß er sehr genähert Rechtecksform hat.

Wenn man μ_R auf diese Weise bestimmt hat, läßt sich nach dem entsprechenden Verfahren bei gewöhnlichem H_2 — etwa für 90° abs. — aus (3d) derjenige Wert für S_P und daraus mit Hilfe von (1) der Wert von μ_P bestimmen, bei dem das gemessene $E_{s=0}/E_0$ mit dem berechneten übereinstimmt.

3. Die experimentelle Anordnung.

Auf Grund der vorangegangenen Erörterungen übersieht man die Anforderungen, die an eine Molekularstrahlapparatur zu stellen sind, um magnetische Momente von der Größenordnung eines Kernmagnetonen bestimmen zu können.

Aus Intensitätsgründen kann man mit den Spaltweiten nicht beliebig heruntergehen. Zu enge Spalte verbieten sich auch deshalb, weil dann

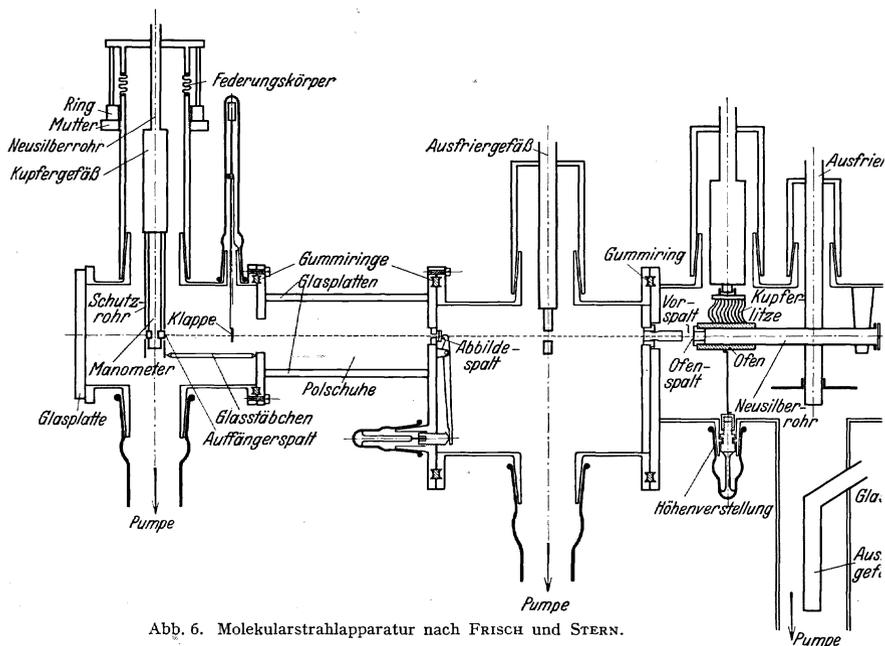


Abb. 6. Molekularstrahlapparatur nach FRISCH und STERN.

die Intensitätsverteilung im Strahl zu sehr von der für Formel (3) vorausgesetzten Rechtecksform abweicht. Man kommt daher nicht unter eine Halbwertsbreite des feldlosen Strahls von etwa $a = 3 \cdot 10^{-3}$ cm.

Setzt man größenordnungsmäßig ein μ von 1 K.M. an, so muß man bei $(l^2 + 2ll') = 200$ cm² eine Inhomogenität des Feldes von $2 \cdot 10^5$ Gauß/cm benutzen, um z. B. bei 90° abs. ein

$$s_x = \frac{5,02 \cdot 10^{-24} \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 200}{4 \cdot 1,37 \cdot 10^{-18} \cdot 90} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm,}$$

also von der Größe der halben Strahlbreite a , zu erhalten. Unter diesen Bedingungen ist selbst bei einem einzigen μ_{eff} keine Strahlaufspaltung, sondern nur eine Strahlverbreiterung zu erwarten, die sich außerhalb von $\pm a$ durch die Ausläufer der Verteilung, die kleinen Strahlgeschwindigkeiten entsprechen, bemerkbar macht und an der Stelle $s = 0$ eine gerade eben meßbare Intensitätsverringerng verursacht.

Eine Molekularstrahlapparatur, die diesen Anforderungen entspricht, ist von FRISCH und STERN ausgearbeitet (9) und später von ESTERMANN

und STERN in Einzelheiten verbessert worden (4). Sie ist in Abb. 6 abgebildet. Ganz rechts im Bilde befindet sich der Ofenraum mit „Ofen“, angeschlossenem H_2 -Vorratsgefäß, Kühlvorrichtung, Ofenspalt und Vorspalt (Spaltweiten: $2 \cdot 10^{-3}$ cm). Der ganze Raum kann durch eine große Stahlpumpe auf niedrigem Druck gehalten werden und dient als Strahlerzeuger (Druck im Ofen und im Strahl bis zum Vorspalt: etwa 10^{-4} mm). Der zwischen Vorspalt und Abbildespalt gelegene Mittelraum hat einen Druck von etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ mm, so daß in ihm keine Streuung der Strahlmoleküle stattfindet. Links vom Abbildespalt sind die 10 cm langen Polschuhe des Magneten angebracht, die zur Erzeugung der verlangten Inhomogenität sich als Schneide-Furche auf 1 mm Abstand gegenüber stehen (s. Abb. 7). Die Furchenbreite beträgt 1 mm. Die Feldausmessung im ganzen Gebiet zwischen den Polen, die in Abb. 8 angegeben ist, zeigt, daß auf einem Abstand von 0,02 cm von der Symmetrieebene die Inhomogenität in der Nähe der Furchenebene nur um 2,5% schwankt. Demzufolge wird der Strahl so geführt, wie er in Abb. 7 eingezeichnet ist.

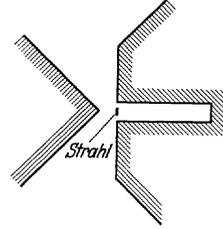


Abb. 7. Schneide-Furcheanordnung nach ESTERMANN und STERN.

Die Furchenbreite beträgt 1 mm. Die Feldausmessung im ganzen Gebiet zwischen den Polen, die in Abb. 8 angegeben ist, zeigt, daß auf einem Abstand von 0,02 cm von der Symmetrieebene die Inhomogenität in der Nähe der Furchenebene nur um 2,5% schwankt. Demzufolge wird der Strahl so geführt, wie er in Abb. 7 eingezeichnet ist. Wegen seiner geringen Höhe (0,04 cm) schwankt $\partial H/\partial s$ über den ganzen Strahlquerschnitt nur um etwa 5%. (Die Ablenkung bzw. Verbreiterung, die der Strahl auf seinem gesamten Weg durch das Feld erfährt, wird nie größer als 0,02 cm!) Bei den nachfolgenden Messungen betrug der Mittelwert der Inhomogenität über den

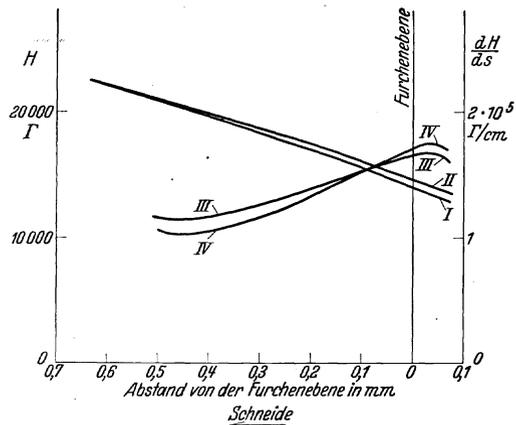


Abb. 8. Feldstärke und Inhomogenität des von ESTERMANN und STERN benutzten Magnetfeldes. Kurve I: Feldstärke in der Symmetrieebene. Kurve II: Feldstärke 0,02 cm außerhalb der Symmetrieebene. Kurve III: Inhomogenität in der Symmetrieebene. Kurve IV: Inhomogenität 0,02 cm außerhalb der Symmetrieebene.

Querschnitt $1,68 \cdot 10^2$ Gauß/cm bei einer Feldstärke von etwa 16000 Gauß.

Im linken Raum, der ebenfalls hochevakuiert ist, befindet sich der Auffänger. Wegen der großen Länge und des kleinen Querschnitts des Strahls ist seine Intensität äußerst gering. Um diese kleinen Gasmengen, die zum Auffänger gelangen, messen zu können, ist dieser folgendermaßen gebaut: ein Messingrohr von 0,2 cm lichter Weite und 11 cm Länge, in dem axial ein Hitzdraht gespannt ist, dient als Manometer (PIRANI-Manometer). Die Manometerwandung steht in gutem Wärmekontakt

mit einem Gefäß, das flüssige Luft enthält. Der Auffängerspalt (Querschnitt: $2 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-2}$ cm) ist kanalförmig ausgebildet mit einer Länge von 0,4 cm. Dadurch wird erreicht, daß der Gleichgewichtsdruck im Manometer bei Beschießung mit dem Molekularstrahl erheblich höher liegt als bei Verwendung von gewöhnlichen Spalten. Die Kleinheit des Volumens verringert die Einstellzeit des Druckgleichgewichtes erheblich. Zur Ausmessung der Intensitätsverteilung im Strahl kann der Auffänger mittels Mikrometerschraube quer durch den Strahl bewegt werden. Die Dimensionen der Apparatur sind die folgenden: der Abstand vom Abbildespalt zum Vorspalt beträgt 15 cm, der vom Auffängerspalt zum Vorspalt 30 cm.

Die Anordnung wird optisch vorjustiert; die endgültige Justierung geschieht mit dem Molekularstrahl selbst.

4. Meßergebnisse.

Die von ESTERMANN und STERN mitgeteilten Messungen (4) haben zu folgenden Resultaten geführt:

a) Reines Para- H_2 ; Bestimmung von μ_R . Bei $T = 90^\circ$ abs. erwies sich Parawasserstoff, wie zu erwarten war, praktisch unmagnetisch.

Tabelle 1.

Halbwertsbreite a in cm	$E_s = 0/E_0$		
	gemessen	berechnet für $\mu_R = 0,8$ K.M.	berechnet für $\mu_R = 0,9$ K.M.
$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,935	0,945	0,937
$7,1 \cdot 10^{-3}$	0,970	0,970	0,966

Das Verhältnis $E_{s=0}/E_0$ ergab den Wert 0,97. Die geringe Schwächung in der Strahlmitte beim Einschalten des Magnetfeldes muß dem Zustand $J = 2$, der mit 1,7% besetzt ist, zugeschrieben werden und wahrscheinlich einigen wenigen Prozenten Ortho- H_2 , da es kaum möglich ist, die Umwandlung des gewöhnlichen Wasserstoffes in Para- H_2 vollständig durchzuführen.

Tabelle 2.

Ablenkung s in cm	E_s/E_0			
	gemessen		berechnet für $\mu_R = 0,8$ K.M.	berechnet für $\mu_R = 0,9$ K.M.
	rechts	links		
$5 \cdot 10^{-3}$	0,049	0,046	0,046	0,052
$6 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,029	0,022	0,025
$7 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,013	0,013	0,015
$8 \cdot 10^{-3}$	0,008	0,008	0,008	0,009

Bei $T = 290^\circ$ abs. wurde für zwei verschiedene Halbwertsbreiten die Schwächung in der Strahlmitte gemessen. Das Ergebnis der Messung zeigt Tabelle 1.

Weiterhin wurde für verschiedene Werte von s das Verhältnis E_s/E_0 festgestellt, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist.

Aus dem Vergleich zwischen dem gemessenen und dem berechneten Intensitätsverhältnis wurde für das Grundrotationsmoment des H_2 der Wert $\mu_R = 0,85$ K.M. angenommen. Sehr genau ist dieser Wert nicht.

Für die nachfolgende Bestimmung von μ_P ist die exakte Kenntnis von μ_R aber auch nicht notwendig, da das von den beiden Protonen herrührende resultierende Eigenmoment sich als etwa 6mal so groß erweist wie μ_R . Der gefundene Wert von μ_R liegt innerhalb der theoretisch abgeschätzten Grenzen.

b) Gewöhnliches H_2 -Gemisch; Bestimmung von μ_P . Gemessen wurde das Verhältnis $E_{s=0}/E_0$ in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite des feldlosen Strahls bei $T = 90^\circ$ abs. und bei $T = 290^\circ$ abs. In Abb. 9 sind die Meßresultate zusammengestellt.

Die leeren Kreise entsprechen den einzelnen Meßpunkten; die ausgezogenen Kurven sind nach (3c) berechnet unter Zugrundelegung des Wertes $\mu_R = 0,85$ K.M. und eines Wertes für $\mu_P = 2,5$ K.M. Die gefüllten Kreise über den beiden Kurven würden einem $\mu_P = 2$ K.M. entsprechen, die unter den Kurven einem $\mu_P = 3$ K.M.¹

Die Genauigkeit des Resultates $\mu_P = 2,5$ K.M. wird auf 10% geschätzt, wobei die Bestimmung der Inhomogenität des Feldes als wesentlichster Unsicherheitsfaktor anzusehen ist.

In Abb. 10 ist ein vollständig durchgemessenes Aufspaltungsbild von gewöhnlichem H_2 -Gemisch bei 90° abs. wiedergegeben (9).

c) Reines D_2 . Da sich Ortho- D_2 (gerade Rotationszustände) ebenso wie Para- H_2 fast rein darstellen läßt, so wird auch bei Ablenkungsversuchen an D_2 die Auswertung erleichtert. Das mechanische Eigen-

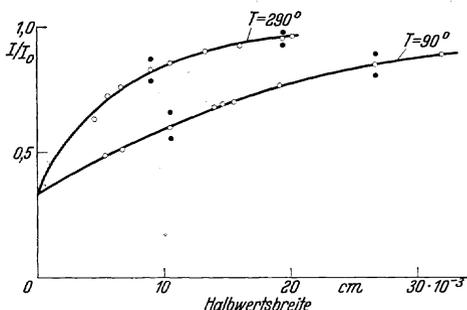


Abb. 9. Schwächung der relativen Intensität in der Strahlmitte eines H_2 -Strahls durch das angelegte Magnetfeld bei verschiedenen Halbwertsbreiten des Molekülstrahls. (ESTERMANN UND STERN.)

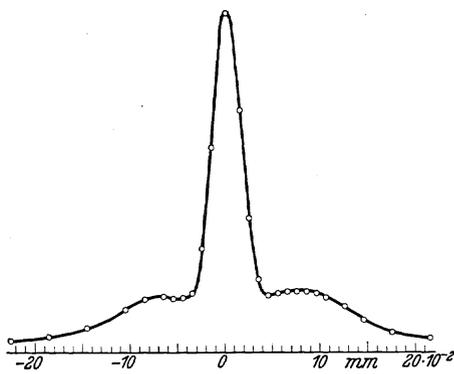


Abb. 10. Vollständiges Aufspaltungsbild von gewöhnlichem H_2 -Gemisch bei 90° abs. (Nach FRISCH UND STERN.)

¹ Aus der Lage der beiden Kurven geht deutlich hervor, wie nachteilig für die Genauigkeit der Auswertung sich eine größere Zahl von besetzten Rotationszuständen bemerkbar macht. Für schwerere Kerne, etwa N_2 , würde selbst bei gleichem μ wegen der viel näher einanderliegenden Rotationszustände bei denselben Temperaturen eine wesentlich größere Zahl dieser Zustände besetzt sein, wodurch die E -Kurven so nahe an den Wert 1 heranrücken würden, daß eine Bestimmung von μ_K kaum mehr möglich wäre, ganz abgesehen davon, daß eine Trennung von Para- und Orthozuständen hier bisher nicht gelungen ist.

moment des D-Kernes hat nach bandenspektroskopischen Untersuchungen den Betrag $1 \cdot h/2\pi$ (33). Unter Berücksichtigung dieses Wertes¹ kann μ_D bestimmt werden, wobei allerdings die Bestimmung nach diesem Verfahren wegen des kleinen μ_D -Wertes nicht sehr genau sein dürfte. Vorläufige Messungen von ESTERMANN und STERN geben für μ_D Werte zwischen 0,5 und 1 K.M. (5).

II. Ablenkungsversuche an Atomstrahlen.

Wenn die Molekülablenkungsversuche ihrer ganzen Arbeitsweise nach darauf eingestellt sind, die geringen magnetischen Äußerungen der Kerne an Objekten, bei denen kein unmittelbar durch Elektronen bedingter Magnetismus existiert, direkt zu beobachten, so benutzt die Atomstrahlmethode gerade das Vorhandensein eines unabgesättigten Elektronenmomentes, um aus der Einwirkung der Kernmomente auf dessen Einstellung im äußeren Magnetfeld Aussagen über das mechanische und magnetische Moment des Atomkernes zu machen. Ihre Wirkungsweise beruht wesentlich auf der Tatsache, daß je nach der Stärke des äußeren Feldes die Kopplung zwischen Kernmagnet und Leuchtelektron, und damit das Gesamtmoment des Atoms, verschieden ist. So steht die Atomstrahlmethode in engster Beziehung zur Aufspaltung der Hyperfeinstrukturzustände in einem äußeren Magnetfeld und läßt sich in ihren Grundzügen leicht aus der Theorie des ZEEMAN-Effektes der Hyperfeinstruktur herleiten, worauf BREIT und RABI zuerst aufmerksam gemacht haben (31). Am Beispiel eines ${}^2S_{1/2}$ -Zustandes soll dies näher erläutert werden.

1. Das wirksame magnetische Gesamtmoment eines Atoms im ${}^2S_{1/2}$ -Zustand bei verschiedener Kopplung.

Sowohl die Alkalien als das Wasserstoffatom haben als tiefsten Atomzustand, der allein für den Ablenkungsversuch maßgeblich ist, einen ${}^2S_{1/2}$ -Term. Auf Grund der magnetischen Kopplung zwischen Elektronenmoment und Kernmoment spaltet dieser zweifach auf, da sich das elektronische Impulsmoment mit der Quantenzahl $J = 1/2$ gegen jedes Kernimpulsmoment mit $I \geq 1/2$ nur zweifach einstellen kann. Bezeichnet man wie üblich, die Gesamtquantenzahl mit F , so ergibt sich — positives magnetisches Kernmoment vorausgesetzt — ein Hyperfeinstrukturbild wie es für $I = 1/2$ in Abb. 11a (linker Teil) gezeichnet ist. F hat die Werte $I + 1/2$ bzw. $I - 1/2$. Jeder der beiden Hyperfeinstrukturterme ist $(2F + 1)$ -fach entartet. In einem *schwachen* äußeren Magnetfeld spaltet daher der obere Zustand in $2I + 2$, der untere in $2I$ ZEEMAN-Terme auf. (Schwachens Feld soll dabei heißen: die Feldenergie $\mu_0 H$

¹ In den geraden Rotationszuständen ist der Betrag des resultierenden mechanischen Eigenmomentes der beiden D-Kerne $I_{\text{res}} = 0$ und $I_{\text{res}} = 2$ in den ungeraden Rotationszuständen $I_{\text{res}} = 1$.

ist klein gegen den Energieabstand ΔW der beiden Hyperfeinstrukturzustände; μ_0 bedeutet ein BOHR'Sches Magneton, H die magnetische Feldstärke des äußeren Feldes an der betrachteten Stelle.) Die Kopplung zwischen Kern und Elektron ist praktisch noch ungestört, das Gesamtimpulsmoment stellt sich als Ganzes ein, die magnetische Quantenzahl ist $m = m_F$. Im starken Feld ($\mu_0 H \gg \Delta W$) werden Kernmagnet und Elektron entkoppelt, J sowohl als I stellen sich unabhängig voneinander in das äußere Feld ein. Es existiert ein m_I und ein $m_J = \pm 1/2$ und die magnetische Quantenzahl hat jetzt die Bedeutung $m = m_I + m_J$. Das entspricht einer Umordnung der ZEEMAN-Termederart, daß jetzt zwei Gruppen von je $2I + 1$ eng benachbarten Zuständen vorhanden sind. Der Schwerpunkt jeder der beiden Gruppen ist durch die zweifache Einstellung von J gegeben, die je $2I + 1$ Terme entsprechen der Einstellung von I gegen das Feld¹.

Die Quantenmechanik erlaubt diese qualitative Überlegung sowohl in den besprochenen Grenzfällen als auch im Zwischengebiet rechnerisch zu erfassen. Es ist die Energie W_m eines Hyperfeinstrukturzustandes in einem äußeren Magnetfeld für den Fall $J = 1/2$ und positives ΔW :

$$\left. \begin{aligned} W_m &= -\frac{\Delta W}{2(2I+1)} \pm \frac{\Delta W}{2} \left(1 + \frac{4m}{2I+1}x + x^2 \right)^{1/2}, \\ m &= \begin{cases} I + 1/2, \dots, -(I + 1/2) \\ I - 1/2, \dots, -(I - 1/2), \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wenn $x = \frac{\mu_0 H \cdot g(J)}{\Delta W}$ und $g(J)$ den LANDÉ-Faktor des Elektronenzustandes bedeuten. (Für den Maximalwert von $|m|$ gilt nur das +-Zeichen im zweiten Glied.) Als Beispiel für ein solches Aufspalten ist in Abb. 11a W_m als Funktion von x im Falle $I = 1/2$ gezeichnet.

Aus der Energie W findet man für jeden beliebigen Kopplungsfall (beliebiges x) durch Differentiation nach H das zugehörige wirksame magnetische Moment, wenn noch für $g(J)$ des ${}^2S_{1/2}$ -Terms sein Wert 2 gesetzt wird:

$$\mu_{\text{eff}} = -\frac{dW}{dH} = \mp \frac{\frac{2m}{2I+1} + x}{\left(1 + \frac{4m}{2I+1}x + x^2 \right)^{1/2}} \cdot \mu_0 = f_m \cdot \mu_0. \quad (5)$$

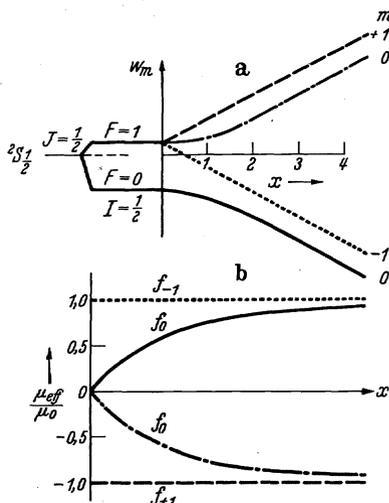


Abb. 11a und b. a Hyperfeinstruktur eines ${}^2S_{1/2}$ -Zustandes bei $I = 1/2$ im äußeren Magnetfeld. b Die zugehörigen μ_{eff} -Werte. (Die Zuordnung ist durch gleichartige Strichlegung hervorgehoben.)

¹ Es sei im folgenden gestattet, der Kürze halber I und J je nach Bedarf als Symbole für die Quantenzahlen oder die Impulselemente zu benutzen.

Für $m = \pm (I + 1/2)$ wird f unabhängig vom Magnetfeld $= \pm 1$, das entsprechende wirksame magnetische Moment ist also bei jeder Feldstärke gleich dem Elektroneneigenmoment μ_0 .

Z. B. liefern die Tangenten an die Energiekurven der Abb. 11a die μ_{eff} -Kurven, die in Abb. 11b gezeichnet sind. Dabei ist darauf zu achten, daß wegen des Vorzeichens von $\frac{dW}{dH}$ die Kurvenlagen in beiden Abbildungen sich in dem Sinne vertauschen, daß etwa die oberste W -Kurve der untersten μ_{eff} -Kurve entspricht. In Abb. 11 ist diese Zuordnung durch entsprechend gezeichnete Linienzüge hervorgehoben. Die drei gestrichelten Kurven gehören in Abb. 11a sowohl als auch in 11b zum Zustand $F = 1$, die ausgezeichnete Kurve zu $F = 0$. Es hat also hier der zu $F = 0$ gehörige magnetische Zustand mit $m = 0$ ein positives magnetisches Gesamtmoment, der zu $F = 1$ gehörige Zustand $m = 0$ negatives Gesamtmoment. Dies wird für die Vorzeichenbestimmung von μ_K wichtig werden (s. S. 254). Anschaulich lassen sich wiederum die Grenzfälle beschreiben: beim Felde Null sind I und J streng gekoppelt, Kern- und Elektronenimpulsmomente stehen parallel ($F = 1$) oder antiparallel zueinander ($F = 0$). Im ganz schwachen Feld stellt sich $F = 1$ parallel oder antiparallel zum Feld, was je ein μ_{eff} von

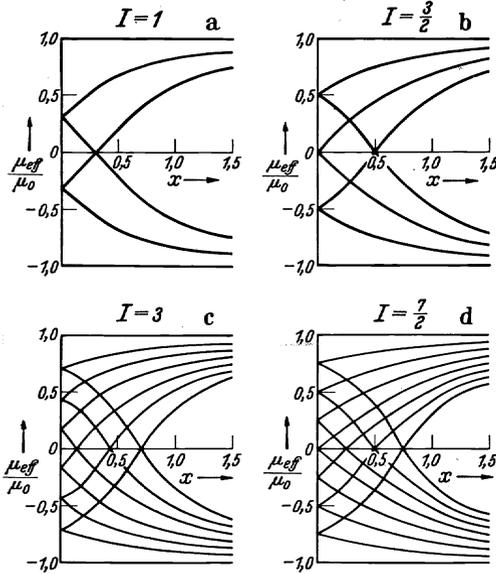


Abb. 12 a—d. Die wirksamen magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Feldstärke für 4 verschiedene Werte von I .

einem Elektronenmoment ($\pm \mu_0$) ausmacht (das kleine Kernmoment μ_K ist dagegen vernachlässigbar, es besorgt nur die Kopplung); dem Senkrechtstehen von $F = 1$ entspricht ein $\mu_{\text{eff}} = 0$. $F = 0$ kann sich nicht einstellen (obwohl es ein magnetisches Moment vom Betrag μ_0 besitzt). So hat man vier Strahlen zu erwarten, zwei, die je rechts und links mit einem vollen Elektronenmoment abgelenkt werden und einem nicht abgelenkten doppelten Strahl. Bei starkem Feld sind I und J entkoppelt, das Elektronenmoment stellt sich parallel oder antiparallel mit seinem vollen Betrag ins Feld; dasselbe tut unabhängig für jede Elektronenstellung das Kernimpulsmoment. Wegen des kleinen Wertes von μ_K fallen die diesen Stellungen entsprechenden Strahlen aber praktisch mit jenen zusammen. So erhält man zwei (doppelte) Strahlen mit einem $\mu_{\text{eff}} = \pm \mu_0^*$. Das Gesamtgebiet wird nach (5) beschrieben durch:

$$f_1 = -1, \quad f_{0,0} = \mp \frac{x}{(1+x^2)^{1/2}}, \quad f_{-1} = +1. \quad (\text{H-Atom.}) \quad (5a)$$

* Bei diesen Feldstärken sind alle Atomstrahlversuche gemacht, die sich die Bestimmung des Elektronenmomentes zum Ziel gesetzt haben; STERNGERLACH-Versuch.

Allgemein gibt das Vorhandensein eines Kernmomentes I für $J = 1/2$ Anlaß zu $2(2I + 1)$ wirksamen magnetischen Momenten, von denen immer je zwei den gleichen Absolutwert haben, sich also nur durch das Vorzeichen unterscheiden und dementsprechend im inhomogenen Felde ein symmetrisch gelegenes Strahlenpaar bilden. Nach (1) erhält man für jeden magnetischen Zustand mit der Quantenzahl m eine Ablenkung:

$$s_m = \frac{1}{2} \frac{\mu_{\text{eff}}}{M v^2} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll') = \frac{1}{2} \frac{f_m \mu_0}{M v^2} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll'). \quad (6)$$

Die wirksamen magnetischen Momente in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke sind für einige weitere Werte von I in den Abb. 12a—d gezeichnet.

2. Die Bestimmung der Kernquantenzahl I .

a) **Die Aufspaltungsmethode.** Sie beruht auf der Abzählung der im schwachen Felde auftretenden Teilstrahlen und erfordert zu deren eindeutiger Identifizierung eine Monochromatisierung der Geschwindigkeit. Sie wurde von RABI und COHEN am Natrium durchgeführt (36).

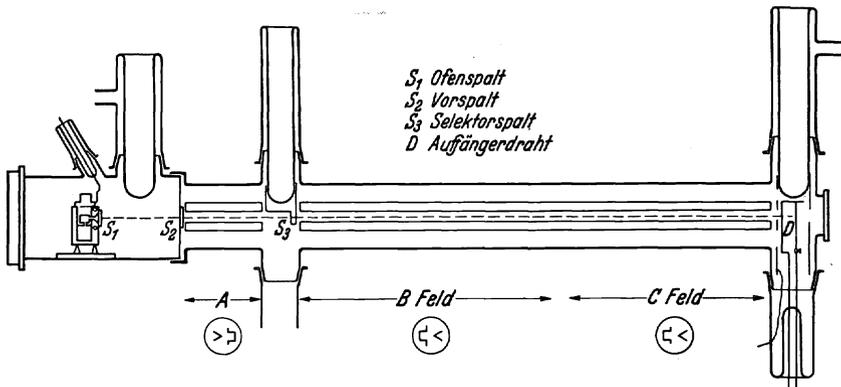


Abb. 13. Schema einer Atomstrahlapparatur.

Die Versuchsanordnung ist aus Abb. 13 ersichtlich. Der Atomstrahl, der aus dem Ofenspalt S_1 heraustritt, durchläuft nach Verlassen des Kollimatorschlitzes S_2 das starke inhomogene Magnetfeld A , wo er, da hier völlige Entkopplung von I und J durch das Feld erzwungen wird (für Na genügen dazu Feldstärken von etwa 2000 Gauß), in zwei Strahlen aufgespaltet, die in entgegengesetzten Richtungen abgelenkt werden ($m_J = \pm 1/2$). In jedem der beiden Strahlen sind $2I + 1$ Teilstrahlen enthalten, die aber praktisch zusammenfallen. Der Selektorschlit S_3 wählt aus einem der beiden Strahlen einen engen Bereich kleiner Geschwindigkeiten aus, der im nachfolgenden Felde B analysiert wird. Dieses Feld (~ 300 Gauß bei einer Inhomogenität von ~ 3000 Gauß/cm) ist so gewählt, daß ein mittlerer Kopplungsfall vorliegt, bei dem der

analysierte Strahl in seine $2I + 1$ Komponenten aufspaltet; bei einer Feldstärke von 300 Gauß liegt für ΔW (Na) die Größe x in der Nähe von $1/2$ (s. Abb. 12b). Das starke Feld C, dessen grobe Wirkung in einer Parallelverschiebung der einzelnen Teilstrahlen beruht (völlige Entkopplung, gleiches μ_{eff} für alle $2I + 1$ Strahlen), ermöglicht eine gewisse Fokussierung der Strahlen, nämlich dann, wenn seine ablenkende Wirkung in umgekehrter Richtung wie die des Feldes A geht¹. Der Auffänger D ist ein Wolframdraht von $2 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke, auf dem die Alkaliatome aufgefangen und durch plötzliches Erhitzen zum Wiederverdampfen in Ionenform gebracht werden (49). Der Ionenstrom wird ballistisch gemessen,

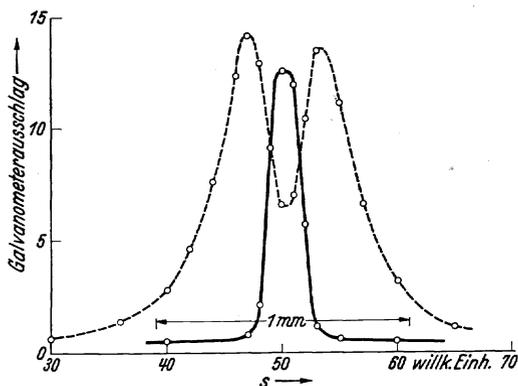


Abb. 14. Beobachtete Intensitätsverteilung in einem Natriumatomstrahl. (Nach RABI und COHEN.) Ausgezogene Kurve: Feldloser Strahl. Gestrichelte Kurve: Strahl nach Durchlaufen des starken Feldes A (STERN-GERLACH-Versuch).

der Draht kann mittels Mikrometerschraube schrittweise durch den Strahl hindurch geschoben werden. Die Weiten der Spalte waren bei den Versuchen von derselben Größenordnung wie die bei der Molekülstrahlmethode verwendeten.

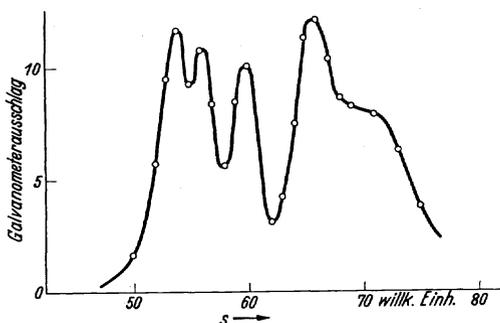


Abb. 15. Beobachtete Intensitätsverteilung in einem Natriumatomstrahl, der Feld A, B und C durchlaufen hat.

Als Magnete wurden ebenso wie dort Schneide-Furche-Magnete benutzt. Die Gesamtstrahllänge betrug bei der Natriumapparatur etwa 50 cm*.

Die Abb. 14 und 15 geben die Durchmessungen der Strahlen in verschiedenen Stadien wieder. Abb. 14 zeigt als ausgezogene Kurve den feldlosen Strahl und als gestrichelte Kurve den aufge-

¹ Zum selben Zweck ist auch das Feld B umgekehrt gerichtet wie A.

* Die kleinen Feldstärken und Inhomogenitäten (einige 100 Gauß bzw. einige 1000 Gauß/cm) sind typisch für die Analysatormagneten (B) der Atomstrahlmethode. Wegen des großen magnetischen Momentes des Elektrons, das ganz oder zum Teil zur Ablenkung ausgenutzt wird, verursachen hier ~ 100 mal kleinere Inhomogenitäten immer noch wesentlich größere Ablenkungen als die großen Werte von $\partial H/\partial s$ bei den kleinen magnetischen Momenten der Molekülstrahlmethode.

spaltenen Strahl, wenn nur Feld A eingeschaltet war. Aus dem rechten Strahl ist (etwa an der Stelle 80 der Abszissenskala) der gewünschte Geschwindigkeitsbereich ausgeblendet. In Abb. 15, die einen mit allen drei Magnetfeldern gemachten Versuch zeigt, sind vier gut getrennte Einzelstrahlen zu sehen. (Das Nebenmaximum beim Skalenpunkt 72 ist durch schnelle gestreute Atome erzeugt.) Die Strahlabzählung ergibt: $2I + 1 = 4$; mithin hat die Kernquantenzahl des Natriumkernes den Wert $I = 3/2$.

Eleganter und für die nachfolgende Auswertung bezüglich des magnetischen Kernmomentes geeigneter ist

b) Die Nullmomentmethode. Bei ihr wird davon Gebrauch gemacht, daß für gewisse Werte von x je zwei der μ_{eff} -Kurven gleichzeitig durch die Abszissenachse gehen, daß also bei bestimmten Feldstärken ein Paar der Teilstrahlen, entsprechend einem $\mu_{\text{eff}} = 0$, nicht abgelenkt wird. Die zugehörigen x_0 -Werte sind in Tabelle 3 für verschiedene I verzeichnet.

Tabelle 3.

I	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3	$7/2$	4	$9/2$
x_0	0	0,333	0,5	0,6	0,667	0,714	0,75	0,777	0,8
			0	0,2	0,333	0,429	0,50	0,555	0,6
					0	0,143	0,25	0,333	0,4
							0	0,111	0,2
									0

Die Stellen $x_0 = 0$ entgehen begreiflicherweise der Beobachtung. Infolgedessen haben jeweils ein halbzahliges I und das nächst kleinere ganzzahlige I dieselbe Zahl

von beobachtbaren Nullstellen, die sich aber durch ihre Lagen relativ zu $x = 0$ in eindeutiger Weise unterscheiden.

Beim Versuch wird die relative Intensität in der Mitte des unabgelenkten Strahls $E_{s=0}/E_0$ in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke gemessen. Jedesmal, wenn bei Steigerung des Magnete-

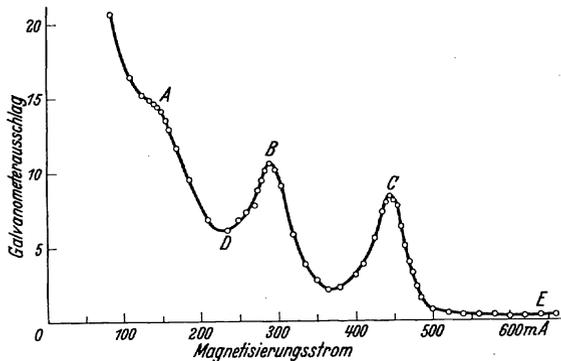


Abb. 16. Beobachtete Intensität eines Cäsiumatomstrahls an der Stelle $s = 0$ in Abhängigkeit vom Magnetisierungsstrom.

strierungsstromes ein Strahlenpaar sein Nullmoment erreicht, steigt die Intensität $E_{s=0}$ auf einen Maximalwert an. Aus Zahl und Lage der Maxima ergibt sich nach Tabelle 3 eindeutig der Wert von I .

Die apparative Anordnung für diese Versuchsart unterscheidet sich von der vorher beschriebenen dadurch, daß jetzt nur Magnet B

(Analysator) benutzt wird, da sich Geschwindigkeitsmonochromatisierung und Fokussierung erübrigen. Zwar liefern die einzelnen Strahlen vermöge

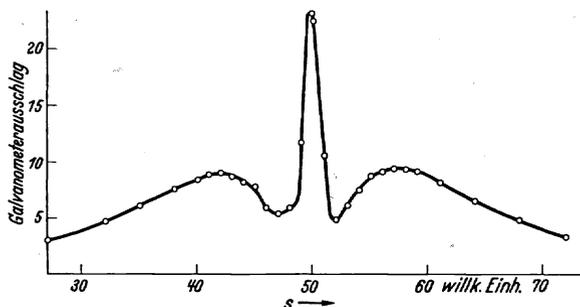


Abb. 17. Intensitätsverteilung im Cäsiumstrahlenbündel bei den Feldbedingungen, die der Stelle C in Abb. 16 entsprechen.

ihrer Geschwindigkeitsverteilung einen mehr oder weniger merkbaren Beitrag zur Intensität an der Stelle $s = 0$, jedoch ist der Intensitätszuwachs durch das jeweils unabgelenkte Strahlenpaar so groß, daß die Maxima deutlich heraustreten. Abb. 16 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung an

Cäsium (2). Man erkennt den allgemeinen Intensitätsabfall, der darauf beruht, daß die Mehrzahl der Strahlen sich mit wachsendem Feld (und wachsender Inhomogenität) von der Mitte entfernt, und darüber gelagert drei Maxima bei A, B und C. Die äquidistanten Abstände¹ OA, AE und BC stellen nach Tabelle 3 den Wert $I = 7/2$ sicher; der Wert $I = 3$ würde bei gleicher Zahl der sichtbaren Maxima eine andere Lage der Maxima verlangen.

In Abb. 17 ist das gesamte Strahlenbündel für die Feldstärke an der Stelle C durchgemessen. Dem entspricht ein Schnitt durch die μ -Kurven der Abb. 12 d an der Stelle $x = 0,75$. Das unabgelenkte Strahlenpaar welches das Maximum in der Mitte erzeugt, tritt stark gegen die verwachsenen nach rechts und links abgelenkten aus je sieben Strahlen bestehenden Bündel hervor.

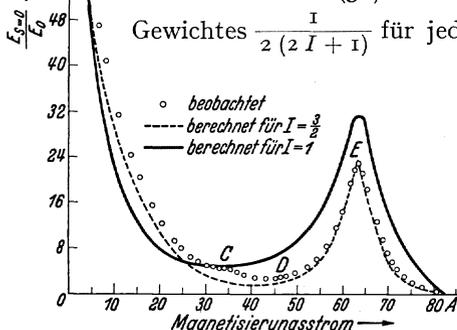


Abb. 18. Relative Intensität eines Kaliumatomstrahls an der Stelle $s = 0$ in Abhängigkeit von der Feldstärke (I Ampere = 1,29 Gauß) $l = 60$ cm. (Nach MILLMAN.)

Nach Formel (3c) läßt sich — unter Berücksichtigung des Gewichtes $\frac{1}{2(2I+1)}$ für jeden Einzelstrahl — das Intensitätsverhältnis $E_{s=0}/E_0$ für jede Feldstärke berechnen, wenn man die Halbwertsbreite a des feldloser Strahls gemessen hat. Das zu jedem H gehörige s_a folgt aus Formel (1) unter Berücksichtigung von (5). Der Vergleich einer so berechneten Intensitätskurve mit den gemessenen Intensitäten an dem Kaliumisotop der Massenzahl 39 ist in Abb. 18 wiedergegeben. Sie zeigt, daß die Überein-

¹ Da sich im verwendeten Strombereich gute Proportionalität zwischen Magnetisierungsstrom und Feldstärke ergab, so stellt die Abszissenachse auch eine unverzerrte Skala der Feldstärke dar.

stimmung für $I = 3/2$ (gestrichelte Kurve) vollkommen ist, wenn man die geringe Abweichung an der Stelle C der Wirkung des schwächeren Isotopes K_{41} zuschreibt (31).

Die Nullmomentmethode hat vor der Ablenkungsmethode den Vorteil, daß sich alle zur Messung gelangenden Atome in einem sehr engen Bereich in der Strahlmitte bewegen, wo die Schwankungen der Feldgrößen auf weniger als 1% beschränkt werden können. Bei der Ablenkungsmethode entfernen sich die Strahlen zum Teil um 1 mm von der feldlosen Lage; die Konstanz der Feldbedingungen ist hier wesentlich schlechter.

3. Die Bestimmung der Hyperfeinstrukturaufspaltungsenergie ΔW .

a) Nach der Nullmomentmethode. Hat man mit Hilfe der Nullmomentmethode aus Zahl und Lage der Maxima die Kernquantenzahl I festgestellt, so folgt aus der Feldstärke H_{\max} , die zu einem bestimmten Maximum gehört, und dem entsprechenden x_0 aus Tabelle 3 der Wert ΔW :

$$\Delta W = \frac{2 \mu_0 H_{\max}}{x_0} \text{ erg.} \quad (7)$$

Es empfiehlt sich, stets das Maximum, das zum größten x_0 -Wert gehört, zur Auswertung zu benutzen, da dieses am schärfsten definiert ist.

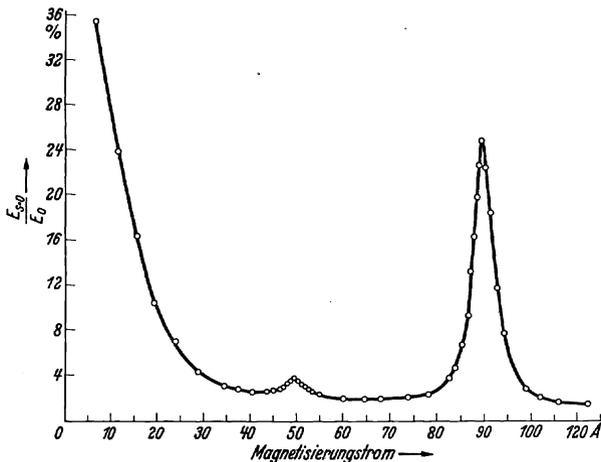


Abb. 19. Relative Intensität eines Kaliumatomstrahls an der Stelle $s = 0$ in Abhängigkeit von der Feldstärke $l = 150$ cm. (Nach MANLEY.)

Ist die Hyperfeinstrukturaufspaltung sehr klein (wie etwa beim Kalium), so muß dementsprechend auch die Feldstärke sehr klein gewählt werden, damit man sich beim Versuch im Bereich der Nullstellen befindet. Dabei soll aber die Inhomogenität noch so groß sein (~ 1000 Gauß/cm), daß die abgelenkten Teilstrahlen genügend weit von

der Nullage entfernt sind. Die einfache Erzeugung so beschaffener Magnetfelder mit genügender Konstanz der Feldgrößen über den erforderlichen Strahlbereich wird bei den Versuchen am Wasserstoffatom (s. S. 251) näher beschrieben. Um trotz der relativ geringen Inhomogenität genügende Ablenkung zu erhalten, müssen die Strahlängen l groß gemacht werden. Die Kaliumaufnahme in Abb. 18 ist mit einem l von 60 cm gemacht. Bei ihr reicht wegen des besonders kleinen ΔW und der geringen Häufigkeit des schwereren Isotops die Auflösung noch nicht aus, um das Maximum, das dem K_{41} entspricht, genügend herauszuheben. Bei einer Strahl-

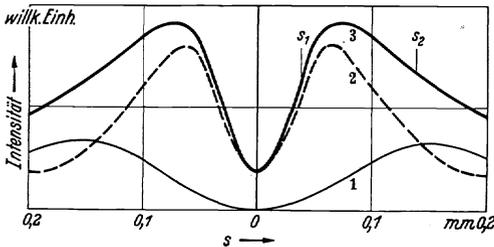


Abb. 20. Berechnete Intensitätsverteilung der abgelenkten Strahlen eines leichten Wasserstoffatomstrahls für $T = 300^\circ$, $l^2 + 2ll' = 303$, $H = 244$ Gauß, $\frac{\partial H}{\partial s} = 1980$ Gauß/cm unter der Annahme von $\mu_D = 2,6$ K.M. Es gehört zu Kurve 1 der Wert $f = \pm 1$, zu Kurve 2 der Wert $f = \pm \frac{x}{(1+x^2)^{1/2}}$; Kurve 3 ist die Superposition beider.

länge l von 150 cm (!) gelang es MANLEY (30), zu zeigen, daß auch K_{41} bei der Nullmethode nur ein einziges von $x = 0$ verschiedenes Maximum besitzt, woraus für dieses Isotop ebenfalls der Wert $3/2$ folgt (s. Abb. 19).

b) Nach der Ablenkungsmethode. Für $I = 1/2$ versagt die Nullmethode, weil keine Nullstelle für $x > 0$ existiert. Sie wird auch dann unbrauchbar, wenn etwa für $I = 1$ das

Maximum zu nah an $x = 0$ heranrückt. Man muß dann auf die Ablenkungsmethode zurückgreifen und etwa, wie dies bei H und D von RABI, KELLOGG und ZACHARIAS (37, 38) gemacht wurde, ohne Geschwindigkeitsmonochromatisierung aus Intensitätsmessungen Schlüsse auf ΔW ziehen.

α) Bestimmung von Δv für den Grundzustand des H-Atoms. Die vier effektiven magnetischen Momente, die bei $I = 1/2$ auftreten, sind bereits in Abb. 11b und in den Formeln (5a) angegeben. Jedem f_m entspricht ein s_α :

$$s_\alpha^m = \frac{f_m \mu_0}{4 k T} \frac{\partial H}{\partial s} (l^2 + 2ll'). \quad (8)$$

Die zu $f = \pm 1$ gehörigen $s_\alpha = \pm s_\alpha^1$ können unmittelbar berechnet werden, da sie nicht von x abhängen. Zu den beiden $f = \pm \frac{x}{(1+x^2)^{1/2}}$ gehören $s_\alpha = \pm s_\alpha^0$, die beide die gesuchte Größe ΔW enthalten. Da die Intensitätsverteilungen der zwei abgelenkten Strahlenpaare sich wegen der fehlenden Geschwindigkeitsmonochromatisierung mehr oder weniger stark überlagern (s. Abb. 20, Kurve 1 und 2), so beobachtet man im schwachen Felde nur ein symmetrisch zu $s = 0$ gelegenes Strahlenpaar, das gegenüber den von anderen Autoren bei starkem Feld gemachten Versuchen (51) verbreitert ist. Die Intensitätsverteilung im resultierenden Strahl entspricht der Kurve 3 in Abb. 20. Seien s_1 und s_2 zwei Stellen

gleicher Intensität im rechten Strahl (in Kurve 3 angedeutet), so folgt für die Intensitäten an diesen Stellen die Identität:

$$E(s_1, s_\alpha^1) + E(s_1, s_\alpha^0) = E(s_2, s_\alpha^1) + E(s_2, s_\alpha^0),$$

wenn $E(s_1, s_\alpha)$ die aus (3) berechnete Intensität an der Stelle s ist, und für s_α entweder s_α^1 oder s_α^0 eingesetzt wird. Die Auflösung dieser Gleichung liefert den Wert s_α^0 aus den beiden durch das Experiment gegebenen Größen s_1 und s_2 , wenn außerdem — wie stets — die Halbwertsbreite a des feldlosen Strahls ermittelt worden ist. Aus s_α^0 erhält man dann nach (8) den Wert für f und aus diesem den zugehörigen x -Wert. x liefert schließlich aus (7) die gesuchte Größe ΔW .

Die experimentelle Anordnung ähnelt derjenigen von Abb. 13. Der „Ofen“ ist hier eine in der Mitte eines Woodschen Entladungsrohres angebrachte Düse, aus der H- oder D-Atome ausströmen. Die Spalte S_1 bis S_3 entsprechen Ofen-, Vor- und Abbildespalt der Molekülstrahlapparatur. Benutzt wird nur ein Magnet B . Er besteht aus zwei eng benachbarten, parallel laufenden Kupferdrähten von 0,12 cm Radius, die in ihrer Längsrichtung durchbohrt und von Kühlwasser durchflossen sind. Ihre Länge beträgt 15 cm. Ein Strom von 100 Ampere in jedem Draht (in zueinander entgegengesetzten Richtungen fließend) liefert im Abstand von 0,15 cm von den Drahtmitten ein Feld von etwa 150 Gauß bei einer Inhomogenität von etwa 1000 Gauß/cm. Über einen Querschnitt von einigen mm Höhe und 0,05 cm Breite sind beide Feldgrößen auf 0,5% konstant¹. Der Auffänger besteht aus einer Glasplatte, auf der eine Schicht von Molybdänoxid aufgebracht ist. Das gelbe Oxyd verwandelt sich durch Beschießen mit atomarem Wasserstoff in das sog. blaue Molybdänoxid. Eine einstündige Beschießung reicht aus, um die Strahlspuren in genügender Intensität zu erhalten.

Einige Meßergebnisse an H-Atomstrahlen sind in Tabelle 4 wiedergegeben (37). Das aus dem so bestimmten ΔW berechnete μ_P wird bei der Zusammenstellung aller Ergebnisse mit aufgeführt.

Die Fehler, die dieser Bestimmung anhaften, kommen hauptsächlich von der Unsicherheit in der Festlegung der Stellen gleicher Intensität s_1 und s_2 . Die Verfasser schätzen ihre Genauigkeit $\pm 10\%$.

Tabelle 4.

H in Gauß	$\frac{\partial H}{\partial s}$ in Gauß/cm	$(l^2 + 2ll')$ in cm ²	a in cm	s_1 in cm	s_2 in cm	f	$\frac{\Delta W}{hc} = \Delta \nu$ in cm ⁻¹
175	1422	652	0,007	0,0037	0,0152	0,299	0,052
208	1691	652	0,007	0,0048	0,0195	0,347	0,052
210	1709	473	0,0058	0,0040	0,0150	0,358	0,051
236	1920	391	0,0052	0,0031	0,0148	0,351	0,058
244	1985	303	0,0047	0,0028	0,0122	0,367	0,057
272	2215	652	0,007	0,0079	0,0275	0,423	0,054
306	2490	652	0,007	0,0094	0,0335	0,456	0,055
306	2490	652	0,007	0,0090	0,0303	0,429	0,060
306	2490	652	0,007	0,0093	0,0333	0,451	0,056

Mittelwert
0,055 cm⁻¹

¹ Die Magnetfelderzeugung durch Doppeldrähte hat den Vorteil, daß man Feldstärke und Inhomogenität exakt aus der Geometrie der Anordnung angeben kann.

Nach noch unveröffentlichten neueren Messungen finden dieselben Verfasser einen etwas niedrigeren Wert $\Delta\nu = 0,049 \text{ cm}^{-1}$ (42).

β) *Bestimmung von $\Delta\nu$ für den Grundzustand des D-Atoms.* In derselben Weise wie unter α) wurden auch Ablenkungsversuche an D-Atomen gemacht. Die zugehörigen μ_{eff} sind in Abb. 12a angegeben. Das Maximum bei $x_0 = 0,333$ liegt wegen des kleinen ΔW -Wertes zu nahe bei $x = 0$, als daß die Nullmomentmethode hier Anwendung finden könnte. Es bleibt also zur Bestimmung von $\Delta\nu$ nur die Ablenkungsmethode. Die Intensitätsüberlagerungen machen dabei wegen der größeren Strahlzahl die Auswertungen etwas komplizierter und beeinträchtigen dadurch die Genauigkeit. Im selben Sinne wirken Verunreinigungen durch H-Atome, die in der Entladung (aus Elektroden usw.) stets neu erzeugt werden. Die H-Prozentgehalte wurden geschätzt und in Rechnung gezogen. Wegen des extrem kleinen Wertes von ΔW müssen noch niedrigere Feldstärken benutzt werden als bei den H-Versuchen. Tabelle 5 gibt einige Versuchsreihen wieder (38).

Tabelle 5.

H in Gauß	$\frac{\partial H}{\partial s}$ in Gauß/cm	a in cm	$(l^2 + 2ll')$ in cm^2	s_1 in cm	s_2 in cm	$f_{1/2}$	$f_{-1/2}$	$\frac{\Delta W}{hc} = \Delta\nu$ in cm^{-1}
98	796	0,007	652	0,0030	0,0147	0,536	0,802	0,010
121	984	0,007	652	0,0050	0,0190	0,656	0,844	0,010
121	984	0,007	652	0,0045	0,0190	0,683	0,855	0,009
179	1455	0,007	652	0,0085	0,0295	0,800	0,898	0,010

Die Fehler werden auf etwa 20% geschätzt.

Nach neueren ebenfalls unveröffentlichten Messungen der gleichen Verfasser (43) wird für $\frac{\Delta W}{hc} = 0,011 \text{ cm}^{-1}$ mit nur einem Fehler von etwa 5% angegeben.

4. Berechnung des magnetischen Kernmomentes μ_K aus ΔW .

Der Energieabstand ΔW der beiden Hyperfeinstrukturterme eines $^2S_{1/2}$ -Zustandes, der sich unmittelbar aus der Wechselwirkungsenergie zwischen Kernmagnet und Leuchtelektron berechnen läßt, hat den Wert [s. z. B. (23)]:

$$\Delta W = \mu_K H_{\text{El}}(0) \frac{2I+1}{I} \text{ für } I \geq \frac{1}{2}. \quad (9)$$

$H_{\text{El}}(0)$ bedeutet dabei die Stärke des Magnetfeldes, welches vom Leuchtelektron am Kernort erzeugt wird. Bei bekanntem ΔW und I kann μ_K bestimmt werden, wenn es gelingt, $H_{\text{El}}(0)$ zu berechnen.

Für das Wasserstoffatom läßt sich das Magnetfeld am Kernort streng angeben. Es ist, wenn μ_K in Einheiten von K.M. ausgedrückt wird, für den Grundzustand des H- und des D-Atoms:

$$\frac{\Delta W}{hc} = \Delta\nu = \frac{4}{3} R\alpha^2 \frac{\mu_K}{1838} \frac{2I+1}{I} \text{ cm}^{-1}. \quad (9a)$$

R ist dabei die RYDBERG-Frequenz und α die Feinstrukturkonstante. Aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung $\Delta \nu_H$ des Grundzustandes des H-Atoms ergibt sich unter Berücksichtigung von $I = 1/2$ die Beziehung:

$$\mu_P = \frac{\Delta \nu_H}{0,0169}$$

und aus $\Delta \nu_D$ und $I = 1$:

$$\mu_D = \frac{\Delta \nu_D}{0,0127}.$$

Für das Leuchtelektron im Grundzustand der Alkalien hat sich die halbempirische Formel von GOUDSMIT ($1I$) bewährt:

$$\frac{\Delta W}{hc} = \Delta \nu = \frac{4}{3} \frac{R \alpha^2 Z}{n^{*3}} \frac{\mu_K}{1838} \frac{2I + 1}{I} \text{ cm}^{-1}. \quad (9b)$$

Hier ist Z die Kernladungszahl. n^* , die effektive Quantenzahl, kann den betreffenden Spektren entnommen werden. Für die schweren Kerne ist nach RACAII ($4I$) der Wert $\Delta \nu$ noch mit einem relativistischen Korrektionsfaktor κ zu multiplizieren, der bei Rb den Wert 1,17, bei Cs den Wert 1,38 besitzt.

Unabhängig von jeder Berechnung von $H_{E1}(0)$ läßt sich das Verhältnis der magnetischen Momente zweier Isotope ein und desselben Elementes unmittelbar aus den gemessenen $\Delta \nu$ -Werten angeben, da $H_{E1}(0)$ für beide Isotopen wegen des identischen Baues der Elektronenhülle den gleichen Wert hat. Aus (9) folgt:

$$\frac{\mu_{K_1}}{\mu_{K_2}} = \frac{\Delta \nu_1}{\Delta \nu_2} \cdot \frac{\frac{2I_2 + 1}{I_2}}{\frac{2I_1 + 1}{I_1}}, \quad (10)$$

wobei sich die Indizes 1 und 2 auf die beiden Isotope beziehen. So findet man z. B. für $\mu_H : \mu_D = 4 : 1$ nach den älteren, und $\mu_H : \mu_D = 3,5 : 1$ nach den neueren Messungen.

5. Die Vorzeichenbestimmung von μ_K .

Während beim Elektron infolge des negativen Vorzeichens seiner Ladung mechanisches und magnetisches Eigenmoment in entgegengesetzter Richtung stehen, muß man aus der positiven Ladung des Protons schließen, daß bei ihm I und μ parallel gerichtet sind. Im ersten Falle spricht man von einem negativen, im zweiten Falle von einem positiven magnetischen Moment. Die Hyperfeinstrukturanalyse gibt die Möglichkeit, zu entscheiden, ob ein Kernmoment zur ersten oder zur zweiten Art gehört. Besitzt in einem Einelektronenspektrum, etwa beim $^2S_{1/2}$ -Zustand, der Hyperfeinstrukturterm mit dem kleinsten F die kleinste Energie (normale Termordnung), so ist μ_K positiv; liegt der Term mit größtem F „unten“ (verkehrte Termordnung), so hat man negatives μ_K .

Man kann dies für den Fall eines Bahnumlaufs leicht anschaulich einsehen: ein Elektron, das eine Bahn um einen Kern beschreibt, erzeugt

durch diese Bewegung ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien am Kernort — wegen des negativen Vorzeichens der Elektronenladung — entgegengesetzt zum Impulsmoment verlaufen. Der Kernmagnet steht in seiner stabilsten Lage stets in Richtung der Kraftlinien. Hat er positives Vorzeichen, so steht auch sein Impulsmoment in Richtung der Kraftlinien, also dem Elektronenimpulsmoment entgegengesetzt. Das bedeutet, daß im tiefsten Zustand I und J antiparallel stehen, also den kleinsten F -Wert ausmachen (normale Termordnung). Ganz auf dieselbe Weise sieht man, daß bei negativem Kernmoment I und J im stabilsten Zustand parallel stehen. Das Elektroneneigenmoment ändert an dieser Überlegung nichts. Sie gilt auch dann noch, wenn kein Bahnmoment, sondern nur ein Elektroneneigenmoment vorhanden ist.

Auch die Atomstrahlmethode gestattet, worauf RABI (35) aufmerksam gemacht hat, die Termordnung beim Grundzustand des betrachteten Atoms und damit das Vorzeichen von μ_K zu bestimmen. Dieser Bestimmung liegt der folgende quantenmechanische Sachverhalt zugrunde: ein Atom, das sich im äußeren Magnetfeld eingestellt hat, folgt einer Feldänderung, wenn diese „adiabatisch“, d. h. langsam gegen die Periode der LARMOR-Präzession vor sich geht¹. In diesem Falle finden keine Übergänge zwischen den verschiedenen magnetischen Zuständen statt. Jedes μ_{eff} läuft — anschaulich gesprochen — bei Feldänderungen nur auf seiner eigenen μ -Kurve hin und her. Anders dagegen bei Feldänderungen, die vergleichbar mit der LARMOR-Periode oder gar schnell gegen sie vor sich gehen: bei ihnen werden „nichtadiabatische“ Übergänge zwischen den einzelnen magnetischen Zuständen erzeugt; die μ_{eff} -Werte können von ihrer μ -Kurve auf eine andere springen². Um diese nichtadiabatischen Übergänge zu verwirklichen, muß die Feldstärke sehr klein sein, da nur dann die LARMOR-Präzession genügend langsam gegenüber der Periode der magnetischen Wechselfelder wird, die sich üblicherweise herstellen lassen³. Wenn bei diesen Feldern die Energie nicht ausreicht, um Übergänge zwischen magnetischen Zuständen *verschiedener* F -Werte zu erzwingen (wenn sie also kleiner als die Hyperfeinstrukturaufspaltungsenergie ist), so werden immer nur Übergänge innerhalb einer zu *einem* Hyperfeinstrukturterm gehörigen Gruppe stattfinden.

Wie diese Tatsache es ermöglicht, normale oder verkehrte Termordnung der Hyperfeinstrukturzustände festzustellen, soll am Beispiel des H-Atoms beschrieben werden. Spaltet man einen H-Atomstrahl in einem schwachen inhomogenen Magnetfeld in seine vier Teilstrahlen auf

¹ Daß dem so ist, zeigen die Ablenkungsversuche unter 2., bei denen die Atommagnete der Änderung der Feldrichtung um 180° beim Durchlaufen des Zwischenraumes zwischen Magnet A und Magnet B folgen, da die Drehung wegen der Streuung der Magnetfelder „langsam“ vor sich geht.

² Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten bei solchen nichtadiabatischen Übergängen ist für einige einfache Fälle von GÜTTINGER (15) und MAJORANA (29) durchgeführt worden.

³ Die Möglichkeit, nichtadiabatische Übergänge nachzuweisen, wurde zuerst von STERN diskutiert (34). FRISCH und SEGRÈ (10) gelang es, solche Übergänge an K-Atomstrahlen nachzuweisen.

und bringt diese dann in ein sehr schwaches schnell wechselndes Magnetfeld, das nichtadiabatische Übergänge erzeugt, so werden sich die drei zu $F = 1$ gehörigen Zustände (s. Abb. 11) mischen; Übergänge zu dem magnetischen Zustand, der zu $F = 0$ gehört, finden dagegen bei den benutzten Feldern nicht statt. Mit Hilfe eines Spaltes werden nun nacheinander die beiden zu $m = 0$ gehörigen Strahlen ausgesondert, ins Wechselfeld gebracht und schließlich in einem starken inhomogenen Feld daraufhin geprüft, ob nur Ablenkungen nach einer Seite oder nach beiden Seiten hin stattfinden. Einer der beiden Strahlen mit $m = 0$ wird dann nur nach *einer* Seite hin abgelenkt, ein Beweis dafür, daß keine nichtadiabatischen Übergänge stattgefunden haben. Es handelt sich daher um den zu $F = 0$ gehörigen Strahl. Wird dieser nach der positiven Seite hin abgelenkt, besitzt er also positives magnetisches Gesamtmoment, so bedeutet das nach dem Zuordnungsschema der Abb. 11, daß der zugehörige Hyperfeinstrukturzustand $F = 0$ „unten“ liegt: es herrscht normale Termordnung, μ_K ist positiv. Der andere Strahl mit $m = 0$ zeigt in diesem Falle die erzeugten nichtadiabatischen Übergänge dadurch, daß er im starken Feld in zwei Strahlen aufspaltet.

Wird hingegen einer der beiden Strahlen mit $m = 0$ im starken Feld nur nach der Seite negativen magnetischen Gesamtmomentes hin abgelenkt, so liegt $F = 0$ oben, es herrscht verkehrte Termordnung. Dann hat μ_K negatives Vorzeichen.

Auf diese Weise konnten sichergestellt werden, daß — unter anderen — sowohl μ_P (39) als auch μ_D (40) positives magnetisches Moment besitzen.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Zum Vergleich der Ergebnisse der Molekularstrahlversuche mit denen anderer Methoden sollen in erster Linie herangezogen werden: Messungen der alternierenden Intensitäten in den Bandenspektren der zweiatomigen Elementmoleküle (im folgenden mit B. abgekürzt) für die Bestimmung von I und Hyperfeinstrukturbeobachtungen an den betreffenden Atomen (Hf.) für I , $\Delta\nu$ und die Vorzeichenbestimmung von μ_K .

1. Das Proton.

Das mechanische Moment ist aus unveröffentlichten Atomstrahlversuchen (A.) nach der Ablenkungsmethode $I = 1/2$ (42), was mit den Ergebnissen aus B. übereinstimmt. Der Wert des magnetischen Momentes schwankt nach den veröffentlichten — im vorangehenden eingehend beschriebenen — älteren Messungen zwischen $\mu_P = 2,5$ (4) und 3,25 K.M. (37); nach neueren unveröffentlichten Versuchen zwischen 2,5* und 2,9 K.M. (42), wobei diesen letzteren das größere Vertrauen zu schenken ist. In Anbetracht der Schwierigkeit der Arbeitsweise, vor

* Unveröffentlicht (nach freundlicher mündlicher Mitteilung von Herrn O. STERN).

allem bei den Molekülableitungsvorhaben, ist die Übereinstimmung zwischen der Molekül- und Atomstrahlmethode recht beachtlich. Wenn die neuesten Atomstrahlversuche mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt sein sollten wie die an den Alkalien, wo — siehe unten — völlige Übereinstimmung mit den Hyperfeinstrukturaussagen erzielt wurde, so möchte man dem Wert $\mu_P = 2,9$ K.M. die größere Genauigkeit zusprechen. Die Tatsache, daß bei A. das Moment μ_K aus ΔW berechnet werden muß, sollte gerade bei H und D kein Einwand gegen die Genauigkeit der Angaben sein, da sich hier die Berechnung von $H_{EI}(0)$ exakt durchführen läßt. Das Vorzeichen von μ_P ist positiv (39). Die Hyperfeinstrukturmethode versagt bei H und erst recht bei D völlig, da die Aufspaltungen viel zu klein sind, um unter den ungünstigen Bedingungen (äußerstes Ultraviolett und große Dopplerbreite) beobachtet werden zu können (für H_α beträgt $\Delta\nu$ nur noch $\sim 0,006$ cm⁻¹).

2. Der D-Kern und das Neutron.

Das mechanische Moment des D-Kernes ist aus Atomstrahlmessungen noch nicht ermittelt worden; bandenspektroskopische Untersuchungen ergaben $I = 1$ (33). Das magnetische Moment, das nach der Molekülableitungsmethode zwischen 0,5 und 1 K.M. (5) angegeben wird, hat nach A. einen Wert: $\mu_D = 0,7$ bis 0,85 K.M. (38), wobei wiederum der letztere Wert der genauere sein dürfte. Die Kleinheit der Hyperfeinstrukturaufspaltung und das mechanische Moment $I = 1$ erschweren exakte Angaben. Das Vorzeichen von μ_D ist positiv (40). Das Verhältnis von $\mu_H : \mu_D$ schwankt zwischen 4,6 : 1 und 3,5 : 1. Auf Grund der Versuche von A. FARKAS und L. FARKAS (6), welche die Umwandlungsgeschwindigkeit von Para-Ortho-Übergängen bei der Einwirkung paramagnetischer Gase sowohl an H₂ wie an D₂ gemessen haben, läßt sich, da die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional mit dem Quadrat der magnetischen Kernmomente geht, berechnen (22), daß $\mu_H : \mu_D = 4 : 1$ ist.

Da der D-Kern aus einem Proton und einem Neutron zusammengesetzt ist, von denen jedes das mechanische Moment $I = 1/2$ hat, so muß angenommen werden¹, daß im D-Kern die mechanischen Eigenmomente seiner beiden Bausteine parallel stehen. Das magnetische Moment des schweren Wasserstoffkernes ist dann die Summe der magnetischen Momente von Proton, μ_P , und Neutron, μ_N :

$$\mu_D = \mu_P + \mu_N \sim \frac{1}{4} \mu_P.$$

Daraus ergibt sich: $\mu_N \sim -\frac{3}{4} \mu_P.$

Für die verschiedenen Werte von μ_P und μ_D erhält man:

$$\mu_N = -1,8 \text{ bis } 2,4 \text{ K.M.} \approx -2 \text{ K.M.}$$

¹ Wenn man überhaupt in Kernen mit Bahnmomenten ihrer Bausteine rechnen will, so lassen sich Gründe dafür anführen, daß im Grundzustand des D-Kerns kein Bahnmoment vorhanden ist.

Es steht zu hoffen, daß mit Verfeinerung der experimentellen Hilfsmittel die Werte aus den verschiedenen Methoden¹ für diese beiden wichtigsten Kernmomente sich weiter einander nähern¹.

3. Lithium.

Für Li_7 hat die Nullmomentmethode die Ergebnisse gebracht: $I = 3/2$ in Übereinstimmung mit B. (17) und Hf. (44), $\Delta\nu = 0,027 \text{ cm}^{-1}$, dem ein $\mu_K = 3,20 \text{ K.M.}$ entspricht (8). Die Aufspaltung des $2^2S_{1/2}$ -Zustandes des neutralen Li-Atoms konnte bisher wegen ihrer Kleinheit mit Hf. nicht beobachtet werden. Dagegen ergaben die Berechnungen von $\mu(\text{Li}_7)$ aus Messungen an der Linie $\lambda = 5485 \text{ \AA}$ des Li-II (15) einen Wert $\mu_K = 3,28 \text{ K.M.}$ Die Übereinstimmung beider μ -Werte ist überraschend gut, da man für die Berechnung von $H_{\text{El}}(0)$ im allgemeinen kaum eine größere Genauigkeit als etwa 10% erwarten kann.

Für Li_6 ergibt A. ein mechanisches Moment $I \geq 1$ und ein Verhältnis $\mu(\text{Li}_7) : \mu(\text{Li}_6) \cong 0,25$, so daß man ein magnetisches Moment $\mu(\text{Li}_6)$ von etwa der Größe von μ_D zu erwarten hat (8). Die Auflösung reicht bei Li_6 noch nicht aus, um eindeutige Angaben machen zu können. Messungen an derselben Li-II-Linie, die die Kernmomente von Li_7 mittels Hf. zu bestimmen gestatteten, sprechen für $I(\text{Li}_6) = 1$ und $\mu(\text{Li}_6) \sim \mu_D$ (46). Da jedoch auch hier bisher keine genügende Auflösung der Struktur erreicht wurde, ist das Ergebnis noch nicht völlig sicher.

4. Natrium.

Nach A. ist das mechanische Moment von Na $I = 3/2$ und $\Delta\nu = 0,060 \text{ cm}^{-1}$ (36, 8). μ_K errechnet sich zu 2,1 K.M. Intensitätsmessungen an B. (21) und Hf. (13) liefern ebenfalls $I = 3/2$, haben aber nicht dieselbe Sicherheit wie das Resultat aus A. Bei der Bestimmung von $\Delta\nu$ durch Hf. an den Resonanzlinien von Na-I ist zu berücksichtigen, daß die oberen Zustände (6^2P), deren Aufspaltungen nicht unmittelbar beobachtet werden können, eine kleine Unsicherheit in die Bestimmung von $\Delta\nu$ bringen. Es werden $\Delta\nu = 0,058$ und $0,059 \text{ cm}^{-1}$ angegeben (13, 20), die das Resultat aus A. bestätigen, das selbst, da es unmittelbar gewonnen ist, sicherer sein dürfte.

5. Kalium.

Bei K_{39} liefert A. den Wert $I = 3/2$ und $\Delta\nu = 0,0154 \text{ cm}^{-1}$, was einem $\mu(\text{K}_{39}) = 0,40 \text{ K.M.}$ entspricht (31). Eine Bestätigung des gefundenen I -Wertes durch andere Methoden steht noch aus. Aus Hf. folgt: $\Delta\nu = 0,015 \text{ cm}^{-1}$ (20). Über die Genauigkeit dieses Wertes gilt Entsprechendes wie beim Natrium. Das Vorzeichen von $\mu(\text{K}_{39})$ ist positiv (43).

¹ Berechnungen von μ_P und μ_N , die von verschiedenen Autoren (28, 24, 45) aus den Hyperfeinstruktureergebnissen an schwereren Kernen gemacht worden sind, sollen zum Vergleich nicht herangezogen werden, da sie auf wesentlich unsichereren Kernmodellvorstellungen aufgebaut sind.

K_{41} , das bisher von keiner anderen Methode erfaßt werden konnte, hat nach A.: $I = 3/2$, $\Delta\nu = 0,0085 \text{ cm}^{-1}$, $\mu(K_{41}) : \mu(K_{39}) = 0,554$ und $\mu(K_{41}) = 0,22 \text{ K.M.}$ (30).

6. Rubidium.

Messungen nach A. ergeben: $I(\text{Rb}_{85}) = 5/2$, $I(\text{Rb}_{87}) = 3/2$; $\mu(\text{Rb}_{87}) : \mu(\text{Rb}_{85}) = 2,03$. Diese Resultate sind in völliger Übereinstimmung mit Hf.-Messungen an einer größeren Zahl gut aufgelöster Rb-II-Linien; speziell wurde dort gefunden $\mu(\text{Rb}_{87}) : \mu(\text{Rb}_{85}) = 2,04$ (25). Die I-Bestimmungen nach A. sind sicherer als nach Hf., da bei letzteren nur die Intervallregel benutzt werden konnte. Die $\Delta\nu$ -Werte nach A. sind: $\Delta\nu(\text{Rb}_{85}) = 0,102 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu(\text{Rb}_{87}) = 0,229 \text{ cm}^{-1}$ (32). Hyperfeinstrukturuntersuchungen an den Resonanzlinien des Rb-I ergaben für den ersten Abstand $0,105 \text{ cm}^{-1}$, für den zweiten $0,240 \text{ cm}^{-1}$ (25). Dazu ist zu bemerken, daß die Hyperfeinstrukturen der Rb-I-Resonanzlinien wegen der engen Lage der Isotopenkomponenten nicht völlig aufgelöst werden konnten. Demzufolge sollte das Ergebnis an dem stärkeren Isotop sicherer sein als an dem schwächeren, wofür auch die bessere Übereinstimmung von $\Delta\nu(\text{Rb}_{85})$ nach beiden Methoden spricht. Im ganzen ist hier die Genauigkeit von A. größer als von Hf.

7. Cäsium.

Aus A. folgt für das mechanische Moment $I = 7/2$ und für $\Delta\nu = 0,307 \text{ cm}^{-1}$ (2, 32). Hf.-Messungen an Cs-II-Linien ergaben mit Hilfe der Intervallregel $I = 7/2$ (26). Zu demselben Resultat führten PASCHEN-BACK-Effektuntersuchungen an den Resonanzlinien des Cs-I (7, 27); diese letzten Messungen sind absolut eindeutig. Aus Hf. folgt $\Delta\nu = 0,305 \text{ cm}^{-1}$ (19) bzw. $0,307 \text{ cm}^{-1}$ (14). Da hier die Struktur der Linie $6^2S_{1/2} - 6^2P_{1/2}$ völlig aufgelöst werden konnte, sind diese Angaben ebenfalls sehr sicher. Es ist besonders erfreulich, daß gerade an diesem Beispiel, bei dem beide Methoden einwandfrei arbeiten können, völlige Übereinstimmung der Ergebnisse erzielt wurde.

Einen Überblick über die bisher vorliegenden Resultate der Molekularstrahlmethode findet man in Tabelle 6¹.

Der Vergleich der Ergebnisse der Molekularstrahlmethode mit den Resultaten anderer Arbeitsweisen zeigt, daß sie in der Lage ist, exakte Auskünfte über die Kernmomente zu liefern. Speziell die Atomstrahlmethode, die für die Bestimmung von I und μ_K bevorzugt geeignet ist, liefert der Hyperfeinstrukturmethode ebenbürtige Aussagen, ja ist der letzteren in günstigen Fällen überlegen. Dies läßt sich etwa so abgrenzen: bei den leichten Elementen, bei denen aus ersichtlichen Gründen die $\Delta\nu$ -Werte klein sind, ist die Hyperfeinstrukturmethode benachteiligt, da sie entweder überhaupt keine Aufspaltung oder nur mehr oder weniger aufgelöste Strukturen feststellen kann (wobei die Dopplerbreite der Linien trotz vorhandener tiefer Temperaturen sich störend

¹ Die im Nachtrag mitgeteilten Ergebnisse sind berücksichtigt.

Tabelle 6.

Isotop	I nach			$\Delta\nu$ ($^2S_{1/2}$) in cm^{-1} nach		$\mu_1 : \mu_2$ nach		μ_K in K.M. nach	
	A.	B.	Hf.	A.	Hf.	A.	Hf.	A.	M. ¹
H	1/2	1/2	—	0,048	—	3,35 : 1	[4 : 1 ²]	2,85	2,5
D	—	1	—	0,011	—			0,85	0,5—1
Li ₆	1	—	\approx 1	0,0077	—	0,258		0,85	—
Li ₇	3/2	3/2	3/2	0,027	—			3,2	
Na ₂₃	3/2	3/2	3/2	0,060	0,059			2,1	—
K ₃₉	3/2	—	—	0,0154	0,015	0,554	—	0,40	—
K ₄₁	3/2	—	—	0,0085	—			0,22	—
Rb ₈₅	5/2	—	5/2	0,102	0,101	2,03	2,04	1,4	—
Rb ₈₇	3/2	—	3/2	0,229	0,228			2,8	—
Cs ₁₃₃	7/2	—	7/2	0,307	0,306			2,8	—

bemerkbar macht³⁾. Hier arbeitet die Atomstrahlmethode sicherlich genauer. Bei den schweren Elementen dagegen erreichen Hyperfeinstrukturuntersuchungen an Linien, die voll aufgelöst werden können, dieselbe Genauigkeit in $\Delta\nu$ ($\leq 1\%$). Bezüglich der Vorzeichenbestimmung von μ_K gilt dasselbe. Was die Feststellung von I betrifft, so sind die Alkalien für die Hyperfeinstrukturuntersuchung besonders ungünstige Objekte, weil bei ihnen im Bogenspektrum nur der Grundzustand $n^2S_{1/2}$ und günstigen Falles der angeregte Zustand $n^2P_{1/2}$ aufspalten. Bei beiden ist die Aufspaltung nur zweifach, so daß aus ihr I nicht bestimmt werden kann. Wenn nicht das Funkenspektrum Auskunft gibt, so bleibt zur sicheren Bestimmung von I nur der PASCHEN-BACK-Effekt, der sich aber aus den angegebenen Gründen bisher nur an Cs hat ausführen lassen. Hier ist die Atomstrahlmethode auf Grund ihrer Eigenart vollkommen überlegen.

Die Beschränkung des Anwendungsbereiches der Atomstrahlmethode liegt darin, daß sie nur auf Elemente anwendbar ist, die sich auf Grund ihres Dampfdruckes bei erreichbaren Temperaturen zur Strahlbildung eignen und deren Grundzustand eine von Null verschiedene Hyperfeinstrukturaufspaltung $\Delta\nu$ besitzt. Sie kann fernerhin keine Ionenspektren erfassen und muß sich naturgemäß mit dem Grundzustand des Atoms begnügen. In allen diesen Punkten ist die Hyperfeinstrukturmethode vielseitiger, wobei es besonders wichtig ist, daß durch sie auch die angeregten Zustände erfaßt werden können. Beim heutigen Stand der rechnerischen Ermittlung von $H_{\text{El}}(0)$ ist es sehr wünschenswert, die μ_K -Werte, welche aus den Aufspaltungen der verschiedenen Spektraltermine eines Isotops bestimmt werden, vergleichen zu können. Nur so bekommt man ein eindeutiges Urteil über die Güte der berechneten

¹ Molekülablenkungsversuch. — ² Para-Ortho-Umwandlung.

³ Wenn nicht nach der von JACKSON und KUHN (20) ausgearbeiteten Methode der Dopplereffekt ausgeschaltet wird, was aber nur an einigen wenigen Elementen möglich ist.

μ_K -Werte, speziell darüber, ob ein Term, aus dessen Aufspaltung μ_K bestimmt worden ist, ungestört ist oder nicht.

Im ganzen genommen ergänzen sich beide Methoden auf das glücklichste, so daß zu hoffen ist, daß durch Zusammenarbeit beider auf diesem für eine Theorie des Kernaufbaues so wichtigen Teilgebiet in absehbarer Zeit ein möglichst lückenloses und einwandfreies experimentelles Material vorliegt.

Zusatz bei der Korrektur. Es sind die Resultate dreier Arbeiten, die inzwischen gemacht worden sind, nachzutragen.

1. Die magnetischen Momente des H- und D-Kernes sind mit Hilfe einer noch nicht beschriebenen experimentellen Anordnung von KELLOG, RABI und ZACHARIAS neu gemessen worden¹. In einem schwachen inhomogenen Magnetfeld wird der zu untersuchende Atomstrahl in seine $2(2I + 1)$ Teilstrahlen zerlegt, die durch ein starkes inhomogenes Feld umgekehrter Richtung paarweise wieder vereinigt werden. So entsteht bei Beobachtung an der Stelle $s = 0$ bei festgehaltenem starkem Feld und langsam gesteigertem schwachem Feld immer dann, wenn zwei Teilstrahlen mit gleichem $|f|$ auf den Detektor, ein STERN-PIRANI-Manometer, fokussiert sind, ein Maxima der Strahlenintensität. Man erhält $2I + 1$ Maxima, deren Zahl den Wert von I und deren zugehörige Feldgrößen das magnetische Moment bestimmen. Die Ergebnisse sind: $\Delta\nu_H = 0,048 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_D = 0,011 \text{ cm}^{-1}$, d. h. $\mu_P = 2,85 \pm 0,015 \text{ K.M.}$, $\mu_D = 0,85 \pm 0,03 \text{ K.M.}$ und $\mu_N = -2 \text{ K.M.}$ Die Genauigkeit dieser Arbeitsweise erreicht nicht die der Nullmomentmethode, da die H- bzw. D-Atome, die zur Intensität im Detektor beitragen, alle auf gekrümmten Bahnen laufen, längs denen die Feldgrößen in nicht genau erfaßbarer Weise variieren, während bei der Nullmomentmethode gerade diejenigen Atome gemessen werden, die nicht abgelenkt worden sind. Aus Intensitätsgründen war außerdem die Strahlhöhe bei diesen Messungen größer als bei den Alkaliversuchen. Auch wenn die Genauigkeit für die H-Versuche nicht überschätzt sein sollte — was immerhin möglich erscheint —, so überschneiden sich hier erfreulicherweise nunmehr die Fehlerbereiche der Molekül- und Atomstrahlversuche, so daß beide Messungen wohl miteinander verträglich sind.

2. MANLEY und MILLMAN² haben die Ablenkversuche an Li_6 wiederholt mit dem Ergebnis, daß $\Delta\nu(\text{Li}_6) : \Delta\nu(\text{Li}_7) = 0,290$, $\Delta\nu(\text{Li}_7) = 0,0077 \text{ cm}^{-1}$, $I(\text{Li}_6) = 1$ und $\mu(\text{Li}_6) = 0,85 \text{ K.M.}$ sind.

3. KOPFERMANN und KRÜGER³ konnten die Hyperfeinstrukturen der Rb-Resonanzlinien mit verbesserten Hilfsmitteln genauer messen. Die gefundenen $\Delta\nu$ -Werte des Grundzustandes des Rb I für beide Isotope stimmen quantitativ mit den Resultaten der Atomstrahlmethode überein.

Alle diese Ergebnisse sind in Tabelle 6 mitberücksichtigt.

¹ KELLOG, RABI and ZACHARIAS: *Physic. Rev.* **50**, 472 (1936).

² MANLEY and MILLMAN: *Physic. Rev.* **50**, 380 (1936).

³ KOPFERMANN u. KRÜGER: *Z. Physik* (im Druck).

Literaturverzeichnis.

1. BREIT and RABI: *Physic. Rev.* **38**, 2002 (1931).
2. COHEN: *Physic. Rev.* **46**, 713 (1934).
3. DENNISON: *Proc. roy. Soc. A* **115**, 483 (1927).
4. ESTERMANN u. STERN: *Z. Physik* **85**, 17 (1933).
5. — — *Physic. Rev.* **45**, 761 (1934).
6. FARKAS and FARKAS: *Proc. roy. Soc. A* **152**, 152 (1935).
7. FOELSCHKE: *Naturwiss.* **24**, 297 (1936).
8. FOX and RABI: *Physic. Rev.* **48**, 746 (1935).
9. FRISCH u. STERN: *Z. Physik* **85**, 4 (1933).
10. — u. SEGRÈ: *Z. Physik* **80**, 610 (1933).
11. GOUDSMIT: *Physic. Rev.* **43**, 636 (1933).
12. GRANATH: *Physic. Rev.* **42**, 44 (1932).
13. — and VAN ATTA: *Physic. Rev.* **44**, 935 (1934).
14. — and STRANATHAN: *Physic. Rev.* **48**, 725 (1935).
15. GÜTTINGER: *Z. Physik* **64**, 749 (1930).
16. — *Z. Physik* **73**, 169 (1932).
17. HARVEY and JENKINS: *Physic. Rev.* **38**, 789 (1930).
18. HORI: *Z. Physik* **44**, 834 (1927).
19. JACKSON: *Proc. roy. Soc. A* **147**, 500 (1934).
20. — and KUHN: *Proc. roy. Soc. A* **148**, 335 (1935).
21. JOFFE and UREY: *Physic. Rev.* **43**, 761 (1933).
22. KALCKAR and TELLER: *Proc. roy. Soc. A* **150**, 520 (1935).
23. KALLMANN u. SCHÜLER: *Erg. exakt. Naturwiss.* **11**, 134 (1932).
24. — — *Z. Physik* **88**, 210 (1934).
25. KOPFERMANN: *Z. Physik* **83**, 417 (1933).
26. — *Z. Physik* **73**, 437 (1931).
27. — u. KRÜGER: *Z. Physik* **102**, 527 (1936).
28. LANDÉ: *Physic. Rev.* **44**, 1028 (1933).
29. MAJORANA: *Nuovo Cim.* **9**, 43 (1932).
30. MANLEY: *Physic. Rev.* **49**, 921 (1936).
31. MILLMAN: *Physic. Rev.* **47**, 739 (1935).
32. — and FOX: *Physic. Rev.* **50**, 220 (1936).
33. MURPHY and JOHNSTON: *Physic. Rev.* **46**, 95 (1934).
34. PHIPPS u. STERN: *Z. Physik* **73**, 185 (1932).
35. RABI: *Physic. Rev.* **47**, 338 (1935); **49**, 324 (1936).
36. — and COHEN: *Physic. Rev.* **46**, 707 (1934).
37. — KELLOG and ZACHARIAS: *Physic. Rev.* **46**, 157 (1934).
38. — — — *Physic. Rev.* **46**, 163 (1934).
39. — — — *Physic. Rev.* **49**, 421 (1936).
40. — — — *Physic. Rev.* **49**, 641 (1936).
41. RACAH: *Z. Physik* **71**, 431 (1931).
42. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 8, p. 217. 1936.
43. *Reviews of Modern Physics*, Vol. 8, p. 218. 1936.
44. SCHÜLER: *Z. Physik* **66**, 431 (1930).
45. — *Z. Physik* **88**, 323 (1934).
46. — u. SCHMIDT: *Z. Physik* **99**, 285 (1936).
47. SEMENOFF: *Z. Physik* **30**, 151 (1924).
48. STERN: *Z. Physik* **41**, 563 (1927).
49. TAYLOR: *Z. Physik* **57**, 242 (1929).
50. WICK: *Z. Physik* **85**, 25 (1933).
51. WREDE: *Z. Physik* **41**, 569 (1927).

Genauere Zeitmessung.

Von ADOLF SCHEIBE, Berlin-Charlottenburg.

Mit 37 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	262
I. Die astronomische Tageslänge	264
a) Die Erde als astronomisches Zeitnormal	264
b) Die Zeitübertragung	265
c) Der Fehler einer Zeitbestimmung	268
d) Der Zeitdienst	27c
II. Die Zeitbewahrung mittels Pendeluhren	27c
a) Allgemeines	27c
b) Die astronomischen Pendeluhren	277
c) Die Gangleistungen der Pendeluhren	284
III. Die Zeitbewahrung mittels Quarzuhren	28c
a) Allgemeines	28c
b) Wesen und Gang einer Quarzuhr	28c
c) Die technischen Einrichtungen der Quarzuhren	29c
d) Über Gangbeeinflussung der Quarzuhren	297
e) Die Gangleistungen der Quarzuhren	301
IV. Die Gangkonstanz der Quarzuhr und die Konstanz der astronomischen Tageslänge	30c
Zusammenfassung	30c
Literaturverzeichnis	30c

Einleitung.

1. Von den drei Grundeinheiten des absoluten Maßsystems, der Länge der Masse und der Zeit, sind durch besondere internationale Übereinkunft nur die Einheit der Länge und der Masse festgelegt und in Prototypen die als solche in keinerlei Abhängigkeit zu irgendwelchen von der Natur gegebenen Größen mehr stehen, aufbewahrt, während man bezüglich der Einheit der Zeit bisher der Überlieferung getreu geblieben ist, hier für den 86400. Teil des mittleren Sonnentages zu nehmen. Durch Beibehaltung dieser Zeiteinheit bezieht man jede physikalische Messung in die die Zeit eingeht, auf das durch eine einmalige Umdrehung des Erdkörpers gegebene Zeitmaß. Man umging damit zwar die Notwendigkeit, ein von der Erddrehung unabhängiges Zeitnormal zu schaffen man unterwarf sich aber dafür der Unbequemlichkeit, für genaueste Messungen nicht auf ein handliches Zeitnormal selbst zurückgreifen zu können, sondern das Zeitmaß hierfür nur über Hilfsapparate — die Uhren — zur Verfügung zu haben.

Man machte nur aus der Not eine Tugend, wenn man sich bisher mit diesem Zustand abfand, da die Erkenntnis sehr frühzeitig bestand, daß die Schaffung eines der Güte des durch die Erde verkörperten astronomischen Zeitmaßes über lange Zeiten auch nur annähernd gleichen Prototyps der Zeiteinheit mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden und wahrscheinlich kaum zu erreichen sein würde. An und für sich könnte jeder Apparat, sofern er nur mit höchster Präzision periodisch wiederkehrende Vorgänge erzeugt, als irdisches Zeitmaß verwendet werden, leider aber zeigt die Praxis, daß jeder periodische Vorgang von einer bestimmten Grenze ab meßbar durch einwirkende Kräfte in seinem zeitlichen Ablauf beeinflußt werden kann. Es scheiden auf der Suche nach einem irdischen Zeitnormal also alle die periodisch wiederkehrenden Vorgänge aus, deren Beeinflussungsgrenze einer geringeren Gleichförmigkeit des zeitlichen Ablaufs entspricht, als sie durch das astronomische Zeitnormal gegeben ist.

Nur zwei Apparate, und zwar die astronomische Pendeluhr neuester Konstruktion und die piezoelektrische Quarzuhr können zur Zeit Anspruch darauf erheben, eine Beeinflussungsgrenze der von ihnen erzeugten periodischen Vorgänge erreicht zu haben, die die Frage nach ihrer Brauchbarkeit als irdisches Zeitnormal zu stellen gestattet.

2. Stellt man die Forderung nach Schaffung eines irdischen Zeitnormales, so wird man sich über die Größe und Tragweite dieser Forderung erst dann völlig klar, wenn man bedenkt, daß mehrhundertjährige Vorarbeit der fähigsten und besten Physiker und Konstrukteure nötig war, um die Möglichkeit zu schaffen, daß jetzt überhaupt für die Pendeluhr die Frage nach ihrer Eignung als irdisches Zeitnormal aufgeworfen werden darf. Ebenso muß man bedenken, daß diese Frage zwangsläufig mit jener nach der Gleichförmigkeit der Drehgeschwindigkeit des astronomischen Zeitnormals verbunden ist. Der Vergleich eines irdischen mit dem astronomischen Zeitnormal erweitert die Untersuchung dahin, ob das irdische dem astronomischen nicht nur über kurze, sondern auch über lang dauernde Zeiträume hinaus überlegen ist. Je nach Befund wird das irdische Zeitnormal nur Schwankungen der Gleichförmigkeit der Erddrehung aufzeichnen oder auch einen Beitrag zum Studium einer etwaigen allmählichen Änderung der Drehgeschwindigkeit leisten können. Gebraucht man die Ausdrucksweise der Uhrenmeßkunst, so ergeben diese beiden Fälle die Beantwortung der Frage nach zufälliger Gangschwankung und systematischer Gangänderung der Erde, womit die Güte der Erde als Zeitnormal zur Aussprache steht.

Diese Arbeit befaßt sich, eingrenzend, im wesentlichen mit den Gangleistungen der astronomischen Pendeluhr und der Quarzuhr und dem Vergleich dieser Ergebnisse. Es wird sich zeigen, daß nach dem augenblicklichen Stand der Forschung die Quarzuhr der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (PTR) die besseren Gangleistungen

aufzuweisen haben und allein Schlüsse über die Gleichförmigkeit des astronomischen Zeitnormals zu ziehen gestatten.

I. Die astronomische Tageslänge.

a) Die Erde als astronomisches Zeitnormal.

3. Wir sind es gewöhnt, mit der *mittleren Sekunde* als Grundeinheit der Zeit als etwas Selbstverständlichem zu rechnen. In Wirklichkeit zwang die Unvollkommenheit des Sonnentages dazu, eine mittlere Sekunde zu definieren, die nur mittelbar aus der Bewegung der Erde abzuleiten war. Die zwischen zwei Meridiandurchgängen der Sonne liegende Zeitdauer, die als *wahrer Sonnentag* bezeichnet wird, ist infolge der Neigung der Ekliptik gegen den Himmelsäquator und infolge der elliptischen Form der Erdbahn von Tag zu Tag nicht gleich lang. Die *wahren* Sonnentage weichen in ihrem Stande bis zu 31 min voneinander ab. Es kommt hinzu, daß infolge der Schiefe der Ekliptik und der Neigung der Ebene des Mondumlaufes die Erdachse im Raume nicht feststeht, sondern im Verlauf von 26000 Jahren auf einem Kegelmantel eine Umdrehung (Präzession) um die Ekliptikachse ausführt, wobei der Präzession eine ellipsenförmige Bewegung der Erdachse (Nutation) mit einem periodischen Hauptglied von 18,5 Jahren überlagert ist. Die Präzession bewirkt, daß sich die Schnittgerade, die die als Frühlings- und Herbstpunkt bezeichneten Schnittpunkte von Ekliptik und Äquator verbindet, jährlich um etwa 50 Bogensekunden dreht, wodurch der Frühlingspunkt sich verschiebt. Damit wird die scheinbare Umlaufsdauer der Sonne auf ihrer Bahn um die Erde verschieden, je nachdem man das Jahr zwischen zwei wahren Frühlingspunkten oder zwischen zwei ein für allemal am Fixsternhimmel festgelegten Frühlingspunkten abmißt. Das erstere Jahr ist kürzer und wird als *tropisches Jahr* bezeichnet, im Gegensatz zu dem zweiten Jahr, dem *siderischen Jahr*.

Um bei unserer Zeitrechnung im Einklang mit den von der Natur gegebenen Jahreszeiten bleiben zu können, bestimmte man das auf die wahren Frühlingspunkte bezogene *tropische Jahr* zum Jahreszeitmaß und unterteilte es durch Einführung einer mittleren Sonne, d. h. einer Sonne, die auf dem Himmelsäquator mit konstanter Geschwindigkeit die Erde umkreist, in 365,242198 . . . Teile, den sog. *mittleren Sonnentag*. Der *mittlere* Sonnentag ist also im Gegensatz zum *wahren* Sonnentag stets von gleicher Länge. Die Differenz im Stand zwischen wahren Sonnentag und mittlerem Sonnentag, der als solcher ja nicht beobachtbar, sondern nur eine Fiktion ist, ist gleich der „Zeitgleichung“, deren Beträge auf Grund der gesetzmäßigen Kenntnisse der die Umlaufzeiten regulierenden Kräfte weitgehend berechenbar sind.

In Abb. 1 ist der Verlauf der Zeitgleichung nach Angaben des Berliner Astronomischen Jahrbuches (1) für das Jahr 1936 dargestellt. Die „Zeitgleichung“ ist der Betrag, um den an jedem Tag der Meridian-

durchgang der wahren Sonne früher oder später als derjenige der *mittleren* Sonne erfolgt. Das positive Vorzeichen der Zeitgleichung bedeutet, daß die mittlere Sonne um den zugehörigen Betrag vor der wahren Sonne durch den Meridian hindurchgegangen ist, d. h., daß die wahre Sonne nach der Uhr z. B. erst um $12^{\text{h}}14^{\text{m}}23^{\text{s}}$ im Meridian steht.

4. Die *mittlere Sekunde*, die als Grundeinheit der Zeit dient, ist ihrerseits der $86400 \cdot 365,242198 \dots$ ste Teil des tropischen Jahres könnte mithin als Grundeinheit der Zeit unmittelbar auf das Jahr selbst bezogen werden, wenn man Uhren besäße, die während eines Jahres völlig konstant sind und die mit höchster Genauigkeit mit dem Zeitpunkt des Standes der mittleren Sonne im wahren Frühlingspunkt verglichen werden könnten.

Leider ist bei dem heutigen Stand der Uhrentechnik die unmittelbare Abnahme eines Zeitmaßes vom tropischen Jahr noch nicht zu verwirklichen. Auch die Zeitabnahme vom wahren Sonnentag ist nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar. Es bleibt daher für Zwecke der Zeitmessung nur der zum *mittleren* Sonnentag in bestimmter Beziehung stehende *Sterntag* als geeignetes Zeitmaß übrig.

Der *Sterntag* ist der Zeitraum, der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meridiandurchgängen ein und desselben Fixsternes liegt. Man spricht hierbei von oberer oder unterer Kulmination, je nachdem, ob der Durchgang auf dem Meridiankreis oberhalb oder unterhalb des Poles erfolgt. Sterntag und mittlerer Sonnentag differieren wegen des Umlaufes der Erde um die Sonne um einen konstanten Betrag: es ist 1 Sterntag = $86164,0905 \dots$ mittlere Sekunden. Mit Hilfe dieser Umrechnungszahl gewinnen wir die Grundeinheit der Zeit trotz ihrer Herkunft vom Sonnentag aus Sternbeobachtungen.

Die Zeitdauer des aus den Sternbeobachtungen ermittelten *mittleren* Sonnentages werden wir in den folgenden Abschnitten als *astronomische Tageslänge* bezeichnen. Die astronomische Tageslänge ist der Zeitmaßstab, den wir an die irdischen Uhren als Zeitmesser anlegen, um ihre Brauchbarkeit zu untersuchen.

b) Die Zeitübertragung.

5. Es war von jeher eine der vornehmsten Aufgaben der experimentellen Astronomie, die astronomische Tageslänge auf Uhren zu über-

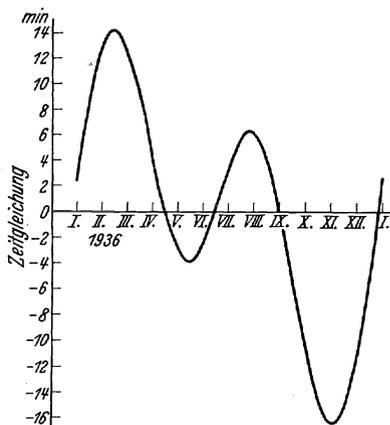


Abb. 1. Kurve der Zeitgleichung.

tragen und das astronomische Zeitmaß damit für irdische Zeitmessungen über einen möglichst langen Zeitraum aufzubewahren. Diese Aufgabe wird in Europa von einigen besonders hierfür eingerichteten Zeitinstituten bearbeitet: Deutsche Seewarte Hamburg (H), Geodätisches Institut Potsdam (P), Sternwarte Greenwich (G), Bureau international de l'heure Paris (Pa).

Als Fixpunkte am Himmel dienen bei der Zeitübertragung die Zeitsterne; dies sind Fixsterne, deren Sternörter durch ständige Überwachung genau bekannt und in besonderen, von astronomischen Recheninstituten bearbeiteten Katalogen, z. B. dem 3. Fundamentalkatalog des Berliner Astronomischen Jahrbuches (FK 3) oder dem *Eichelbergerschen* Katalog (EK) verzeichnet sind.

Als Zeitsterne verwendet man im allgemeinen nur Fixsterne mit oberer Kulmination, deren Durchgang durch den Meridian nicht allzu weit südlich und nördlich des Zenits erfolgt. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß die Zeitübertragung von Zeitsternen unterer Kulmination, also vom Pol abwärts nach dem Nordpunkt des Horizontes zu, zu ungenau erfolgt. Die Deutsche Seewarte (2) verfährt bei der Auswahl von Zeitsternen zum Zwecke einer Zeitübertragung so, daß der Schwerpunkt aller hierbei beteiligten Zeitsterne möglichst ins Zenit fällt.

6. Zur Zeitübertragung vom Zeitstern auf eine Registriervorrichtung, die gleichzeitig eine Standmarkierung der zu messenden Uhr gestattet, dient das „Durchgangsinstrument“. Dieses Instrument ist ein Fernrohr, dessen optische Achse genau in der Meridianebene seines Standpunktes ausgerichtet ist, während es um eine horizontale, von Osten nach Westen orientierte Drehachse, die höchsten Ansprüchen an Starrheit und Achsenlagerung entsprechen muß, drehbar ist. Ein in der Bildebene des Fernrohres vertikal ausgespannter Faden spielt die Rolle eines Zeitstriches eines Ziffernblattes. Der Augenblick, in dem der das Gesichtsfeld im Durchgangsinstrument passierende Zeitstern mit dem Faden koinzidiert, stellt einen Zeitpunkt des astronomischen Zeitmaßes dar. Der absolute Wert dieses Zeitpunktes ist als Rektaszension bekannt.

Die Übertragung des Zeitpunktes von Stern- und Fadenskoinzidenz und die Auslösung der hierzu gehörigen Markierung auf dem Schreibband einer Registriereinrichtung (Chronograph) geschieht am genauesten mit dem am Durchgangsinstrument angebrachten *unpersönlichen* Mikrometer von REPSOLD, das den in der Bildebene ausgespannten Vertikalfaden mit dem durchwandernden Zeitstern mitzuführen gestattet. Durch das unpersönliche Mikrometer werden persönliche Fehler des Beobachters, die bei gleichzeitigem Anschneiden des Sternes und Handtastung des Zeitpunktes zur Auslösung der Markierung stets auftreten, stark herabgesetzt, bzw. vermieden.

Die Übertragung des Zeitpunktes und die Auslösung der Markierung erfolgt dadurch, daß während des Mitführens des Vertikalfadens mit dem Zeitstern mittels einer Mikrometerschraube eine mit dieser Schraube

verbundene Trommel mit Kontaktlamellen in gleichen Zeitintervallen einen Stromkreis schließt, der die Registriervorrichtung betätigt. Man erhält dadurch von einem einzigen Zeitstern während seines Durchganges soviel Zeitmarken, als Kontaktlamellen auf dem Umfang der Trommel vorhanden sind. Durch Mittelbildung aus diesen Markierungen werden Übertragungsschwankungen der gesamten Apparatur „Fernrohr — Registrierung“ und Abweichungen in der Auffassung des Beobachters beim Anschneiden in ihrem fälschenden Einfluß verkleinert.

7. Als Registrierinstrumente werden Spitzenschreiber und wohl zum Teil auch schon die modernen Drehspulsnellschreiber verwendet. Auf Grund der Erfahrungen des Verf. sind bei den heutigen gesteigerten Anforderungen an Genauigkeit bei der Zeitauswertung der Markierung wohl nur noch die Drehspulsnellschreiber am Platze. Aus diesem Grunde soll auch nur auf diese an dieser Stelle etwas näher eingegangen werden; auch deshalb, weil allein mit ihnen die Messungen an den Quarzuhren ausgeführt werden.

Der Drehspulsnellschreiber gestattet, mit konstanten Streifengeschwindigkeiten bis zu 300 mm/sec bei einem geringen Strombedarf von wenigen Milliamp. für die Schreibspule zu arbeiten. Die Gleichmäßigkeit der Streifengeschwindigkeit kann dadurch sehr gesteigert werden, daß der den Papierstreifen ziehende Motor durch einen angekuppelten Synchronmotor auf konstanter Drehzahl gehalten wird. In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt liefert eine Quarzuhr selbst den synchronisierenden Wechselstrom. Durch passende Wahl der Frequenz dieses Stromes ist erreichbar, daß z. B. die Streifengeschwindigkeit genau 100 mm/sec beträgt. Ein Zeitmarkenabstand in Millimetern entspricht einem Zeitabstand in Hundertstel-Sekunden. Die Ausmeßarbeit mit dem Millimetermaß gibt daher ohne Umrechnung das zugehörige Zeitmaß.

Der Drehspulsnellschreiber liefert im Ruhezustand einen Dauerstrich. Je nach der Stromrichtung des durch die Schreibspule geschickten Stromstoßes erfolgt der Ausschlag der Schreibfeder nach rechts oder links (in der Streifenzugrichtung gesehen). Es ist also bei verschiedener Polung der Stromkreise möglich, mehrere Ereignisse gleichzeitig mit einer Schreibfeder zu schreiben und dabei die Marken in ihrer Zugehörigkeit unterscheiden zu können.

8. Die Genauigkeit, mit der der Einsatz der Markierung auf dem Papierstreifen ausgemessen werden kann, hängt von der Streifengeschwindigkeit und dem Winkel ab, mit dem die Schreibfeder aus der Nulllinie das Zeichen ausschreibt. Die Genauigkeit nimmt mit der Streifengeschwindigkeit zu, solange der Schreibwinkel nahezu 90° beträgt; bei zu großer Geschwindigkeit ist dies nicht mehr der Fall, wenn man nicht durch Gestaltung des die Schreibspule drehenden Stromstoßes dafür sorgt, daß auch dann noch die Schreibspule ruckartig mit Heftigkeit aus ihrer Ruhelage herausfliegt.

Diese Maßnahme wenden SCHEIBE und ADELSBERGER (3) bei den Zeitbestimmungen mittels Quarzuhren stets an, sowohl bei Aufnahme der Zeitsignale, als auch bei dem Aufzeichnen der Synchronmotorkontakte und der Frequenzdifferenzwerte der Quarzuhren. Das Verfahren besteht darin, nach Abb. 2 durch das zu markierende Ereignis, also z. B. durch ein Zeitzeichensignal, das Gitter einer Verstärkerröhre entblockieren zu lassen, wodurch ein im Anodenkreis liegender Kondensator über die Schreibspule entladen wird. Infolge der kurzen Dauer des Entladungsstromes kann ohne Schaden die Spannung am Kondensator

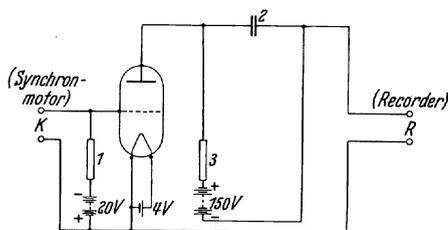


Abb. 2. Zeitgeber.

und die Größe des Kondensators so hoch gewählt werden, daß der Entladungsstrom den sonst zulässigen Dauerstrom in der Schreibspule vielfach übersteigt. Der Erfolg ist auch bei hohen Streifengeschwindigkeiten ein scharfer Ausschlag der Schreibspule.

Man erreicht damit, daß bei einer Streifengeschwindigkeit von 100 mm/s und bei Verwendung eines mm-geteilten Glasmaßstabes der Ablesefehler in der Größenordnung von 0,1 mm, entsprechend einem Zeitfehler von 0,001 sec, bleibt.

Verlangt man noch höhere Ablesegenauigkeiten, so kann man mit Erfolg den Schleifenoszillographen verwenden.

c) Der Fehler einer Zeitbestimmung bei Verwendung des Durchgangsinstrumentes.

9. Der durch die Markierung auf dem Papierstreifen gegebene Zeitpunkt ist naturgemäß nicht von vornherein gleich dem Zeitpunkt zu setzen, in dem der Zeitstern in der Meridianebene der optischen Achse des Durchgangsinstrumentes steht. Die Differenz zwischen wahrer und markierter Zeit ist der Fehler der Zeitbestimmung. Er setzt sich aus den mannigfachsten Einzelfehlern zusammen, von denen die hauptsächlichsten genannt seien: a) Seitenrefraktionsfehler infolge der Beugung des vom Stern einfallenden Lichtstrahles in der oberen Atmosphäre und in den unteren Luftschichten durch lokale Einflüsse, b) Fehler in der Aufstellung des Fernrohres und Verzögerungen durch die Registrier-einrichtung, c) persönliche Gleichung des Beobachters.

10. Der Fehler der Seitenrefraktion ist, soweit er auf Schichtung in der Atmosphäre zurückgeführt werden muß, durch experimentelle Mittel nicht zu beseitigen. Er kann aus der Wetterlage vielleicht abgeschätzt werden. Theoretisch bewirkt er nach einer Zusammenstellung von SCHÜTTE (4) bei einer durch die gesamte Atmosphäre gehenden Schichtneigung von 1° im Zenit ungünstigstenfalls eine Zeitpunktsverschiebung von 0,07 sec. (Dies soll jedoch ein selten eintretender

Extremfall sein.) Abschätzungsmäßig dürften Störungen durch Seitenrefraktion örtlicher Natur, wie z. B. durch den Einfluß der Ausstrahlung erwärmter Gebäudeteile, an denen die verlängerte optische Achse des Durchgangsinstrumentes vorbeiführt, schwieriger zu erfassen sein; mittels guter Uhren sind sie jedoch experimentell zu ermitteln. Einen solchen Fall untersuchten FREIESLEBEN und LANGE (5) auf der Deutschen Seewarte, wo ein Neubau ziemlich nahe der Meridianebene des Durchgangsinstrumentes aufgeführt worden ist. Sie fanden, daß systematische Standabweichungen der nach Hamburg gegebenen Signalstromstöße der Quarzuhr III der PTR gegenüber den Stern-Zeitbestimmungen auf Seitenrefraktionseinflüsse dieses Neubaus zurückzuführen waren, die besonders an Tagen starker Sonneneinstrahlung und an schwülen Sommerabenden auftraten. Die Zeitpunktsverschiebung betrug bis zu 0,015 sec. Abhilfe gegen diese und andere atmosphärischen Einflüsse wäre grundsätzlich wohl nur durch Aufstellung der Durchgangsinstrumente in einer kühlen Hochebene steppenartigen Charakters zu erreichen.

11. Günstiger liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Beseitigung der durch die Instrumenteneigenschaften bedingten Fehler. Schiefe des Durchgangsinstrumentes gegen die Meridianebene, Zapfenungleichheit der Fernrohdrehachse usw. sind in weitem Maße der Kontrolle zugänglich und können durch besondere Beobachtungsmaßnahmen in ihrem Fehlereinfluß vermindert werden. Ebenso können Fehler des unpersönlichen Mikrometers und der Registriervorrichtung untersucht und rechnerisch vom Resultat eliminiert werden.

12. Kaum so einfach sind die Fehler zu beseitigen, die der Beobachter bei dem Anschneiden des Sternes selbst macht und die durch die körperliche und geistige Verfassung des Beobachters bestimmt werden. Diese, als persönliche Gleichung des Beobachters bezeichneten Fehler sind weitgehend von СТОУКО (6) und anderen untersucht worden. Die persönliche Gleichung vom Betrag bis zu einigen hundertstel Sekunden differiert bei den einzelnen Beobachtern sehr stark, sie ändert sich jedoch auch mit der Zeit. REPSOLD (2) hat anlässlich der internationalen Längenvermessung 1933 mittels der Quarzuhr III die persönliche Gleichung dreier Beobachter relativ zueinander untersucht. Er findet Zeitpunktsunterschiede zwischen zwei Beobachtern bis zu einigen hundertstel Sekunden.

13. Um die Summe der soeben aufgeführten Fehler klein zu halten, wird zur Bestimmung eines Zeitpunktes nicht nur ein Stern, sondern eine Anzahl von Sternen herangezogen, wobei von jedem Stern mittels des unpersönlichen Mikrometers mehrere Zeitmarkierungen ausgeführt werden. Auf der Deutschen Seewarte verwendet man im allgemeinen 10 Zeitsterne mit 20 Zeitmarkierungen pro Stern. *Der mittlere Fehler (2) einer solchen Zeitbestimmung ergibt sich zu etwa $\pm 0,02$ sec.*

Außer diesem mittleren Fehler einer Zeitbestimmung können jedoch auch noch systematische Fehler unbekannter Ursache auftreten, die man

in ihrer Differenz wenigstens dann feststellen kann, wenn an zwei verschiedenen Durchgangsinstrumenten gleichzeitig zur selben Zeit Zeitbestimmungen ausgeführt werden. Diese systematischen Fehler, um die Zeitbestimmungen an zwei verschiedenen Instrumenten abweichen, erreichen nach einer Aufzählung von SCHÜTTE (4) Beträge bis zu 0,1 sec. Die Fehler mögen zum Teil persönliche, zum Teil auch instrumentelle sein, sie beweisen zumindestens für die Beurteilung der Zeitsicherung über das astronomische Zeitmaß, daß aus Sternbeobachtungen Schlüsse nur mit Vorsicht gezogen werden dürfen.

14. Es ist zur Zeit noch unzweckmäßig, das astronomische Zeitmaß von Tag zu Tag mittels Quarzuhren selbst zu kontrollieren. Das, was man messen würde, wäre nur der experimentelle Fehler der Zeitbestimmung selbst, aber nicht der des astronomischen Zeitmaßes. Die außerordentliche Gangkonstanz der Quarzuhren bei Intervallen von Tageslängen erlaubt einen Zeitpunkt auf wenige zehntausendstel Sekunden genau anzugeben (7). Diese hohe Genauigkeit der Zeitbestimmung mittels Quarzuhren wäre nur auszunützen, wenn der Fehler der Zeitbestimmung mittels Zeitsterne etwa 100mal kleiner als 0,02 sec wäre. Die Forderung, nach Mitteln und Wegen zu suchen, den Fehler der astronomischen Zeitbestimmung weit zu verkleinern, ist also dringend. Wie bereits bemerkt, wäre zur Beseitigung atmosphärischer Einflüsse die Aufstellung der Instrumente in geeigneter Umgebung nötig, während zur Beseitigung persönlicher Fehler der Ersatz des unpersönlichen Mikrometers durch eine objektive Aufnahmeapparatur anzustreben wäre. Ansätze zur Entwicklung einer solchen Apparatur mittels Photozellen sind gemacht. Es darf jedoch nicht verkannt werden, daß hierbei große Schwierigkeiten wegen mangelnder Sternhelligkeit und in der Fixierung des Anschnittes des Sternscheibchens zu überwinden sind.

d) Der Zeitdienst.

15. Das Klima Mitteleuropas gestattet im Verlauf eines Monates nur wenige Zeitbestimmungen auszuführen. In den Monaten des Spätherbstes können nach einer Zeitbestimmung oft mehr als zwei Wochen vergehen, ehe ein wolkenloser Nachthimmel erneut eine Zeitbestimmung zuläßt. In den Zwischenzeiträumen sind die Zeitinstitute darauf angewiesen, Zeitangaben aus den Uhren abzuleiten. Von der Güte dieser Uhren hängt es ab, mit welcher Genauigkeit auf Grund der vorher mittels Zeitbestimmungen ermittelten Gangformel die Uhrzeit angegeben werden kann.

Es genügt uns vorläufig zu wissen, daß eine mehr oder weniger unsichere Zeitextrapolation möglich ist. Die Zeitinstitute sind damit in die Lage versetzt, das von den Zeitsternen abgenommene Zeitmaß, mehr oder weniger richtig der Allgemeinheit zur Verfügung zu stellen. Dies geschieht über die sog. Zeitzeichen, die von einigen Großsendern ausgestrahlt werden. Die Zeitzeichen, ursprünglich für die Seeschifffahrt

zu Zwecken der Schiffsortung vorgesehen, haben steigende Bedeutung für die Zeitmessung gewonnen, da vielerorts die Genauigkeitsansprüche an die Zeit die stete Überwachung der zur Verfügung stehenden Pendeluhrn verlangen.

16. Die hauptsächlichsten Zeitzeichensendungen erfolgen von folgenden Stationen: *Nauen*, Welle 18130 m, $1^{\text{h}0^{\text{m}}}$ und $13^{\text{h}0^{\text{m}}}$; *Bordeaux*, Welle 19100 m, $9^{\text{h}6^{\text{m}}}$ und $21^{\text{h}6^{\text{m}}}$; *Rugby*, Welle 18740 m, $11^{\text{h}0^{\text{m}}}$ und $19^{\text{h}0^{\text{m}}}$ mitteleuropäischer Zeit (MEZ).

In Deutschland wird der offizielle Zeitdienst in erster Linie von der Deutschen Seewarte, Hamburg, betrieben. Das Geodätische Institut Potsdam ist jedoch in Zusammenarbeit mit Hamburg am Zeitdienst mitbeteiligt. Die Deutsche Seewarte sendet über Kabel nach Nauen ein Hauptsignal mit anschließendem Koinzidenzsignal (Ko-Signal) aus. Die Form der Signale zeigt Abb. 3. Das Hauptsignal beginnt $0^{\text{h}55^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ bzw. $12^{\text{h}55^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ (MEZ) mit einem Strichsignal zu Abstimmzwecken und

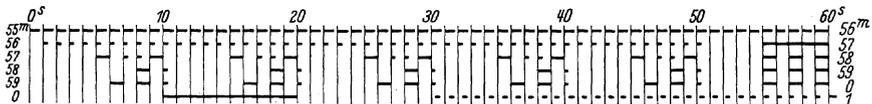


Abb. 3. Zeitzeichenschema des Senders Nauen.

endet um $1^{\text{h}0^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ bzw. $13^{\text{h}0^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ mit dem Ende des dritten Striches des dritten Dreistrichsignales. 30,5 sec später beginnt das bis $1^{\text{h}6^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ bzw. $13^{\text{h}6^{\text{m}0^{\text{s}}}}$ dauernde Koinzidenzsignal, das aus einer Reihe von Strichen besteht. Die Striche teilen auf 60 sec 61 Zeitintervalle ab, so daß von Strichanfang zu Strichanfang eine Zeit von 0,98361 sec vergeht. Jeder Minutenstrich zeichnet sich zur Erleichterung der Orientierung durch eine etwas längere Dauer aus. Für viele Meßzwecke genügt es, das Ko-Signal wie einen Zeitnoniusmaßstab mit $1/61$ Teilung zu handhaben.

Die Auslösung der Anfänge der Punkt- und Strichzeichen des Hauptsignales erfolgt auf der Deutschen Seewarte in Hamburg durch eine Pendeluhr (Signaluhr) (8). Ein gleichfalls dort aufgestellter Signalgeber begrenzt die Zeichenlängen und gibt die Pausen der Signale. Der Signalgeber des Ko-Zeichens steht in Abhängigkeit vom Hauptsignalgeber.

Die Anfänge und Enden der ausgestrahlten Zeitzeichen geben nur in den seltensten Fällen die wahre Zeit an. Im allgemeinen sind sie mit dem Zeitzeichenfehler behaftet, der sich aus den Fehlern des Übertragungsmechanismus Signaluhr — Antenne, und aus dem Fehler der Zeitangabe der Signaluhr zusammensetzt.

17. Die Zeitzeichen werden daher von den Zeitinstituten selbst wieder aufgenommen und in ihrem Einsatz bzw. Ende zeitlich mit der Zeitskala des Institutes verglichen. Der gegen die Zeitskala festgestellte Zeitzeichenfehler wird bestimmt und mit entgegengesetztem Vorzeichen als *Verbesserung* des betreffenden Signales veröffentlicht. Die Veröffentlichung erfolgt jedoch meist mit mehrmonatiger Verspätung, da infolge

der Unzuverlässigkeit der in den Pendeluhrn aufbewahrten Zeitskala zur Kontrolle der Richtigkeit der Verbesserung auch Sternbeobachtungen, die zeitlich nach dem Zeitzeichen fallen, herangezogen werden müssen.

Die Verbesserungen stellen den Betrag dar, um den das Zeitzeichen korrigiert werden muß, damit es mit der wahren Zeit übereinstimmt. Die mitgeteilte Verbesserung bezieht sich jedoch nie auf das ganze Zeitzeichen, sondern nur auf einen bestimmten Strich; so z. B. bei dem Nauener Ko-Signal auf den Anfang des ersten Minutenstriches. + bedeutet, daß der Zeicheneinsatz zu spät, — bedeutet, daß er zu früh gegen die wahre Zeit gekommen ist.

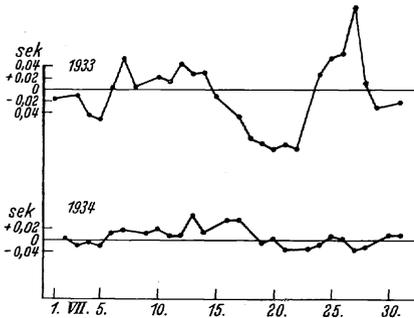


Abb. 4. Schwankung des Nauener Zeitzeichens vor und seit Anschluß der Deutschen Seewarte an die Quarzuhr III.

Die Verbesserungen der verschiedenen Zeitinstitute für die Zeitzeichen stellen ein Maß für die Güte des Zeitzeichens, aber auch ein solches für den Zeitdienst, bzw. die Zeitskala jedes Institutes dar. Die Zeitinstitute (10) haben daher in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen gemacht, den Betrag der Verbesserungen durch Vervollkommnung der Zeitzeichengebeapparaturen und durch Verringerung der Un-

sicherheit ihrer Zeitskalen herabzudrücken. Nach FREIESLEBEN und REPSOLD betrug beim Nauener Zeitzeichen der durchschnittliche Wert der Verbesserungen in den Jahren bis 1930 etwa 0,05 sec bis 0,08 sec (von groben Fehlern abgesehen) mit einer durchschnittlichen Schwankung von Tag zu Tag mit fast 0,05 sec, während er 1931 und 1932 auf einen durchschnittlichen absoluten Betrag von etwa 0,04 sec mit etwa 0,03 sec Schwankung von Tag zu Tag herabgesunken war. Die Deutsche Seewarte hat auch seit dieser Zeit durch Anschluß an die Quarzuhr III der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die Zeitzeichen verbessern können, wie Abb. 4 zeigt, in der für den gleichen Monat vor und nach dem Anschluß an die Quarzuhr die Verbesserungen für den ersten Minutenstrich des Nauener Ko-Signales $13^{\text{h}}1^{\text{m}}0^{\text{s}}$ dargestellt sind. Die Zeitzeichen dürften danach im Jahre 1934 auf $\pm 0,02$ sec richtig gewesen sein. Es ist fraglich, ob die Verringerung des Zeitzeichenfehlers technisch in einfacher Weise noch weiter getrieben werden kann; es ist ebenso fraglich, ob daraus ein besonders großer Nutzen gezogen werden kann. Vorteilhafter dürfte es sein, mit allen Mitteln danach zu streben, den Fehler der Verbesserungen selbst kleiner zu machen und die Spanne zwischen dem Datum des Zeitzeichens und dem Datum der Veröffentlichung der zugehörigen Verbesserung zu verkürzen.

18. Es müßten theoretisch sämtliche Zeitinstitute für das gleiche Zeitzeichen den gleichen Wert der Verbesserung finden, falls die Zeit-

von Nauen macht sich Ende des Monats eine größere Schwankung im Wert des Zeichens bemerkbar, die wohl auf eine Störung der Apparatur Signalegeber — Sender zurückzuführen ist.

In der Beurteilung des Fehlers des täglichen Zeitzeichens unterscheiden sich die einzelnen Zeitinstitute jedoch noch erheblich. Auffällig ist z. B. die Abweichung zwischen Hamburg und Paris bei dem Nauener Signal vom 10. zum 11. des Monats, während beim Rugbyer Signal für dieselbe Zeit annähernd Übereinstimmung besteht. Sehr unterschiedlich ist auch die Verbesserung bei Rugby für die Tage 7./8. zwischen Potsdam und Paris. Ganz besonders bemerkenswert ist jedoch das Divergieren von Hamburg gegen Potsdam und Paris vom 23. ds. Mts. ab sowohl nach Nauen als auch nach Rugby, das vielleicht auf eine Änderung der Registrierverzögerung der Hamburger Aufnahmeapparatur zurückzuführen ist. [Über Registrierverzögerung s. (9, 31).] Während am 23. die drei Institute die Verbesserung innerhalb $\pm 0,01$ sec noch gleich angeben, differieren sie am 29. nach Nauen innerhalb $\pm 0,035$ sec. Dies bedeutet, daß ein zwischen dem 1. und 29. berechneter täglicher Gang einer Uhr um 0,002 sec anders ist, je nachdem, ob man nach Paris oder Hamburg die Berechnung ausführt. Es läßt sich jetzt leicht eine Entscheidung treffen, welches Zeitinstitut die Verbesserung falsch bestimmt hat. Die mit der Quarzuhr III der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelte Verbesserung ergibt, daß die Deutsche Seewarte Hamburg etwa vom 24. ab systematisch die Verbesserungen zu klein angab. Das Geodätische Institut Potsdam, das ebenfalls Quarzuhren besitzt, stimmt im wesentlichen mit den Angaben der Quarzuhr III überein. Der Wunsch nach besserer innerer Übereinstimmung der von den Zeitinstituten mitgeteilten Verbesserungen ist nach diesem Beispiel verständlich, denn Unterschiede im Verbesserungswert von Tag zu Tag im Betrag von 0,01 sec lassen eine Gangbestimmung innerhalb von 24 Stunden nur bis auf den gleichen Fehler richtig werden. Dies ist aber ein Betrag, der die wirkliche tägliche Gangschwankungen der Quarzuhren und wohl auch der SHORTT-Uhren bereits weit übersteigt.

19. Zur Zeit gibt es zur genaueren Gangbestimmung nach den Verbesserungen der Zeitinstitute daher nur das eine Mittel, aus den Verbesserungen mehrerer Zeitinstitute eine mittlere astronomische Uhr durch Mittelwertbildung zu errechnen und nach dieser mittleren Uhr die Gangbestimmung auszuführen. Aus den Schwankungen der Werte der einzelnen Zeitinstitute gegen diese mittlere Uhr lassen sich dann gleichzeitig für die mittlere Schwankung der mittleren Uhr und der Einzelinstitute die mittleren Fehler berechnen, womit man ein Maß für die Genauigkeit der nach der mittleren Uhr bzw. nach den Zeitinstituten ausgeführten eigenen Zeitbestimmung, z. B. der Gangbestimmung einer Quarzuhr, gewinnt. Am Bureau international de l'heure (10) in Paris bildet man zu diesem Zwecke eine mittlere Uhr aus 9 Zeitinstituten.

N. СТОУКО (11) vom Bureau international de l'heure in Paris hat Berechnungen über die zufällige Gangschwankung einer solchen mittleren Uhr und ebenso über die zufällige Gangschwankung der durch die Verbesserung dargestellten Uhr der Zeitinstitute ausgeführt. Nach diesen Berechnungen würde die mittlere zufällige Gangschwankung von Tag zu Tag einer aus den Verbesserungen von 4 Einzelinstituten gebildeten mittleren Uhr etwa $\pm 0,003$ sec betragen, während sich für die Zeitinstitute Hamburg = $\pm 0,007$ sec, Potsdam = $\pm 0,010$ sec, Paris = $\pm 0,003$ sec ergibt.

Betrachtet man dieses Ergebnis, so fällt der große Unterschied zwischen Paris und den deutschen Zeitinstituten auf. Dieser Unterschied ist jetzt nur noch historischer Natur, wie die Abb. 5 und 6 auch ohne große Rechnungen erkennen lassen. Die Unterlagen für die Berechnung СТОУКОС stammen aus dem Jahre 1933. Nach Messungen von SCHEIBE und ADELSBERGER (7) sind in den Jahren 1934/1935 die 3 Zeitinstitute zumindestens bezüglich einer mittleren monatlichen Gangschwankung von $\pm 0,00068$ sec gegen die mittlere Uhr gleichwertig gewesen.

20. Die von СТОУКО angegebenen Gangschwankungen sind errechnet, als ob keine der Beobachtung entgangenen systematischen Gangänderungen der Uhren der Zeitinstitute vorhanden wären; daß in Wirklichkeit solche vorhanden sein können, zeigt das Beispiel von Hamburg Ende der Beobachtungsperiode von Abb. 6. Infolgedessen ist der Wert der mittleren zufälligen täglichen Gangschwankung von Tag zu Tag der mittleren astronomischen Uhr im Betrage von $0,003$ sec bei Genauigkeitsbetrachtungen auch nur bedingt brauchbar. Will man daher von den zufälligen und den systematischen Gangschwankungen der Zeitinstitute bzw. der von ihnen mitgeteilten Verbesserungen unabhängiger sein, so muß man das Zeitintervall, innerhalb dessen man z. B. den Gang einer Quarzuhr nach den Zeitzeichen bestimmen soll, groß wählen. SCHEIBE und ADELSBERGER pflegen das Intervall über 10 bzw. 30 Tage auszudehnen.

Bei einem 30tägigen Meßintervall kann man nach den Messungen an der Quarzuhr III der PTR mit einem mittleren Gangfehler der mittleren Uhr aus 3 Zeitinstituten von $\pm 0,0009$ sec rechnen. Eine absolut konstant gehende Uhr kann also ihrem Gange nach bei Anschluß an das Zeitzeichen über ein Meßintervall von 30 Tagen und bei Benützung der Verbesserungen der 3 genannten Zeitinstitute nur bis auf den Betrag von etwa $0,001$ sec richtig gemessen werden. Es sei bemerkt, daß in diesem Betrag systematische Änderungen der astronomischen Tageslänge, wie sie nach den Quarzuhren zur Zeit gemessen worden sind, nur in ihrer mittleren Schwankung während eines Jahresintervalles mit inbegriffen sind. In diesem Betrage sind ferner die Fehler, die die Zeitinstitute bei der Zeitzeichenaufnahme selbst begehen, mit enthalten, wenn auch mit fast verschwindendem Einfluß.

Der mittlere Fehler von 0,0009 sec kann in einem Monat größerer Schwankung der astronomischen Tageslänge, wie sie sich z. B. für die Zeit Juni/Juli 1934/1935 nach den Quarzuhren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (7) ergab, um das Mehrfache überschritten werden, während andererseits auf Grund dieser Tatsache die Vergleichung der Zeitinstitute untereinander, wie es bei den Rechnungen *СТОЙКОС* geschieht, die mittlere zufällige Schwankung der Zeitinstitute zu klein ergeben muß.

II. Die Zeitbewahrung mittels Pendeluhren.

a) Allgemeines.

21. Für Zeitbestimmungen höchster Präzision kommen nur astronomische Pendeluhren und Quarzuhren in Frage. Andere Zeitmesser sollen daher in dieser Arbeit nicht besprochen werden.

Beide Uhrentypen teilen durch ihren Mechanismus — Pendel bei der Pendeluhr, Synchronmotor bei der Quarzuhr — Zeitintervalle bestimmter Länge ab, deren Aneinanderreihung eine Zeitskala ergibt. Die Kenntnis der zeitlichen Länge des Zeitintervalles erlaubt den Zeitpunkt eines jeden Ereignisses anzugeben, das in die Zeitskala hineinfällt und irgendwie mit den Skalenintervallen zugleich registriert wird. Zur bequemen Orientierung auf der Zeitskala ist die astronomische Pendeluhr im allgemeinen irgendwie mit Zeigerwerk und Zifferblatt verbunden. Die Quarzuhren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt besitzen keine Zeigereinrichtung, da für Zeitmessungen an sich eine solche nicht unbedingt nötig ist. Auf die Technik des Zeigerwerkes und die damit verbundenen Fragen soll daher im folgenden auch nicht näher eingegangen werden.

Bei den Pendeluhren ist die Länge des die Zeitintervalle abteilenden Pendels so gewählt, daß die Intervalllänge der Zeitskala möglichst gleich 1 sec ist. Bei den Quarzuhren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (3, 13) teilen die Synchronmotore je nach Uhr Längen von 1 sec bis 9 sec ab. Es wurde bei Konstruktion dieser Quarzuhren noch kein besonderer Wert darauf gelegt, die Zeitintervalle genau gleich 1 sec oder einem ganzzahligen Vielfachen davon zu machen. Dies ist eine sekundäre Angelegenheit, da präzise Zeitmessungen nicht von der Länge des Zeitintervalles abhängig sind. Die Einstellung der Quarzuhr auf möglichst genaues 1-sec-Intervall ist jedoch konstruktiv ohne Schwierigkeiten möglich.

22. Es ist technisch unmöglich, eine Uhr so in Betrieb zu nehmen, daß ihre Zeitangabe genau mit der Zeitangabe der wahren Uhr zusammenfällt, daß also z. B. zur wahren Zeit $13^{\text{h}}0^{\text{m}}0^{\text{s}}$ auch die Uhr die gleiche Sekunde $13^{\text{h}}0^{\text{m}}0^{\text{s}}$ anzeigt. Die Differenz: wahre Zeit — Uhrzeit heißt Uhrstand oder Stand U . Der Differenzbetrag ist positiv, wenn die Uhr gegen die wahre Zeit einen zu frühen Zeitwert ergibt, der Betrag ist negativ, wenn die Uhr einen zu späten Zeitwert ergibt. Zeigt z. B.

zur wahren Zeit $13^{\text{h}}0^{\text{m}}0^{\text{s}}$ die Uhr die Zeit $13^{\text{h}}0^{\text{m}}3^{\text{s}}$ an, so ist der Stand mit -3 sec negativ. Der Stand ist zum Zeitwert der Uhr hinzuzuzählen, um die wahre Zeit zu erhalten.

Da man die Intervalllänge der Zeitskalen der Uhren nie ganz genau gleich der Zeiteinheit von 1 sec machen kann, so wird der Stand auch der besten Uhr von Tag zu Tag nicht derselbe bleiben. Der Stand verschiebt sich. Der Betrag der Standverschiebung von Tag zu Tag, also innerhalb 86400 sec, heißt der *tägliche Gang* g der Uhr. Es ist $g = U_2 - U_1$, wenn U_1 und U_2 die Stände zweier folgender Tage bezeichnen. Der Gang g ist positiv, wenn die Uhr nachbleibt, d. h. wenn das Zeitintervall länger als 1 sec ist, der Gang ist negativ, wenn die Uhr voreilt, d. h. wenn das Zeitintervall kürzer als 1 sec ist. Im ersten Fall bewegen sich Pendel und Synchronmotoren der Uhren zu langsam, im zweiten Fall bewegen sie sich zu schnell.

Weder der Uhrstand U , noch der Gang g sind ein Maß für die Güte der Uhr, da sie die Brauchbarkeit der Uhr in keiner Weise einschränken. Zu große U und g sind höchstens etwas hinderlich in der bequemen Umrechnung der von der Uhr angegebenen Zeit in die wahre Zeit. Ein Maß für die Güte einer Uhr ist allein in dem Betrag zu finden, um den im Laufe der Zeit der Gang g schwankt. Es zeigt sich, daß g von vornherein nicht als konstant angesehen werden darf, sondern je nach Uhrenkonstruktion eine Funktion der verschiedensten Einflüsse auf die Uhr ist.

Es ist Aufgabe der Forschung auf dem Gebiet der Zeitmessung die Funktion von g aufzufinden, nach der sich g ändert. Soweit kurzzeitige Änderungseinflüsse nicht rechnerisch erfaßt werden können und damit keinen Beitrag als systematische Einflüsse liefern, sind sie in den *zufälligen* Gangschwankungen wirksam. Die Beträge der zufälligen Gangschwankungen ergeben sich mithin aus den Differenzen gem. Gang — berechneter Gang.

Ist die Änderung des Ganges nur eine Funktion der Zeit t , so läßt sich die Gangformel in der Form

$$g_t = g_0 + \Delta g \cdot t \pm \delta g$$

schreiben, worin g_0 den Anfangsgang, Δg die tägliche Gangänderung und δg die zufällige tägliche Gangschwankung darstellt, die durch unkontrollierbare Einflüsse, z. B. durch Meßfehler, bedingt ist.

Hat die tägliche Gangänderung Δg positives Vorzeichen, so spricht man von Retardation der Uhr, die Uhr geht langsamer; ist das Vorzeichen negativ, so akzeleriert die Uhr.

Die angeführte Gangformel trifft auf die Quarzuhren zu, bei den Pendeluhren liegen die Verhältnisse meist komplizierter.

b) Die astronomischen Pendeluhren.

23. Die halbe Schwingungsdauer eines Pendels und damit der tägliche Gang einer astronomischen Pendeluhr ist bei unendlich kleinem

Schwingungsbogen $\varphi_0 \approx 0$ in erster Annäherung durch die Beziehung

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}} = 2\pi \sqrt{\frac{K + s^2 m}{g s m}} \quad (1)$$

gegeben, wobei

$$l = \frac{K + s^2 m}{s \cdot m} = \frac{\varrho_0^2 + s^2}{s}$$

die reduzierte Pendellänge, s den Abstand des Schwerpunktes von der Drehachse, K das Trägheitsmoment, ϱ_0 den Trägheitsradius um den Schwerpunkt und m die Gesamtmasse des Pendels bezeichnet.

Bei größeren Schwingungsbogen φ , wie sie bereits bei den Pendeluhren erreicht werden, ist die Schwingungsdauer nicht T_0 , sondern T_φ ; die Reduktion von T_φ auf T_0 erfolgt nach der Formel

$$T_\varphi = T_0 \left(1 + \frac{1}{4} \sin^2 \frac{\varphi}{2} + \frac{9}{64} \sin^4 \frac{\varphi}{2} + \dots \right). \quad (2)$$

Wir stellen also fest, daß Änderungen der Länge l , des Schwingungsbogen φ und der Schwere g solche des täglichen Ganges der Pendeluhr nach sich ziehen. Einflüsse, die diese Änderungen hervorbringen, müssen, soweit sie g betreffen, außerhalb der Uhren gesucht werden, sonst können sie auch durch die Konstruktion der Uhr bedingt sein. Äußere Beeinflussungen rühren her: von der Temperatur, vom Luftdruck, von der Feuchtigkeit, von Erschütterungen und von geologischen oder kosmischen Kräften. Innere Beeinflussungen erfolgen über: den Antriebsimpuls, die Zapfenölung, die Strukturverformung des Pendelmaterials nebst Pendelfeder und Schneidenradius.

Die Maßnahmen zur Erzielung eines konstanten Ganges erstreckten sich daher darauf, *entweder* durch besondere Konstruktionen oder Kompensationseinrichtungen die verschiedenen Beeinflussungsmöglichkeiten unwirksam zu machen *oder* durch Meßreihen ihre Größe zu ermitteln, um die gemessenen Gänge nachträglich auf den Gang eines bestimmten Normalzustandes reduzieren zu können.

24. Experimentell am einfachsten sind gangändernde Einwirkungen von Luftdruck und Feuchtigkeit zu vermeiden. Sowohl RIEFLER (14) als auch SHORTT setzen zu diesem Zweck die gesamte Uhr bzw. das Pendel in einen von der Außenluft abgeschlossenen Zylinder, in dem ein Unterdruck aufrechterhalten wird. Wieweit das Uhrengesäß evakuiert werden kann, richtet sich nach dem zur Ölung benützten Öl. Bei der RIEFLER-Uhr, bei welcher das Räder- und Zeigerwerk mit im Vakuum sitzt, geht man aus diesem Grunde nicht unter 650 mm, während bei der SHORTT-Uhr, die praktisch keiner Ölung bedarf, der Druck kleiner als 30 mm Hg sein kann. Diese Uhr ist daher der RIEFLER-Uhr gegenüber im Vorteil, da mit dem verminderten Druck gleichzeitig eine Verringerung der Reibung verbunden ist. Ebenso wie bei SHORTT ist von SCHULER (15) das SCHULER-Pendel in einem bis auf einen Druck von 100 mm Hg evakuierten Kupferzylinder untergebracht.

25. Experimentell schwerer ist die Forderung zu erfüllen, den geringen Druck von 30 mm und darunter in einem großen Uhrengefäß, wie es auch das SHORTT-Pendel benötigt, dauernd aufrechtzuerhalten. Sowohl bei den SHORTT-Uhren auf der Greenwicher Sternwarte als auch bei derjenigen des Pariser Zeitinstitutes sind wiederholt Druckschwankungen infolge von Undichtigkeiten eingetreten. JACKSON und BOWYER (16) haben daher eingehende Messungen über die Größe der durch Druckschwankung bedingten Gangänderung ausgeführt. Sie finden z. B., daß mit einer Druckverringering um 9 mm Hg von 34 auf 25 mm eine Verkleinerung des täglichen Ganges um 0,06 sec, mit einer weiteren Druckverringering von 27 mm auf 10 mm jedoch nur eine solche von 0,04 sec verbunden ist. Der Gang ändert sich also nicht in einfacher Weise mit dem Luftdruck. Dieses Ergebnis ist dadurch zu deuten, daß mit der Druckverringering zwar eine Reibungsverminderung, gleichzeitig aber auch eine Schwingungsbogenvergrößerung verbunden ist; beide Ereignisse haben aber entgegengesetzten Einfluß auf den Gang. JACKSON und BOWYER (17) gewinnen als wesentliches Ergebnis ihrer Untersuchungen eine Abhängigkeit des täglichen Ganges vom Luftdruck nach Abb. 7. Der Schwingungsbogen ändert sich nahezu linear mit dem Luftdruck, die Gangänderung wird jedoch bei einem Druck von 0,74 inch (1 inch = 25,38 mm) gleich 0. Nach JACKSON und BOWYER kompensieren sich bei diesem Druck die Änderungen von Dämpfung und Schwingungsbogen in ihrer Wirkung auf den Gang. Im praktischen Betrieb wird man daher die SHORTT-Uhren bei einem Luftdruck von etwa 15–20 mm Hg schwingen lassen, um von geringen Druckschwankungen unabhängig zu werden.

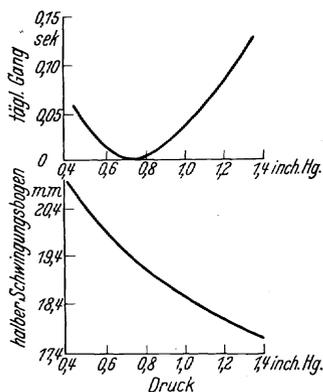


Abb. 7. Einfluß der Druckänderung auf Bogen und Gang der SHORTT-Uhr 3.

26. Temperaturschwankungen im Uhrengefäß werden über Längenänderungen des Pendels gangändernd wirksam. Das radikalste Mittel zur Unterbindung derartiger Einwirkungen wäre die Aufstellung der Uhr in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Thermostaten. Die große Ausdehnung jeder Pendeluhr in Richtung des Pendels bereitet der Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Temperatur längs des Pendels, also der Vermeidung einer Temperaturschichtung, Schwierigkeiten. Dies dürfte der Grund sein, daß man sich bisher fast allgemein auf Unterbringung astronomischer Pendeluhr in einem Uhrenkeller, der notdürftig einem Raum konstanter Temperatur entspricht, beschränkte. Dafür suchte man den Temperatureinfluß durch Wahl von Pendelmaterial geringen Ausdehnungskoeffizientens abzuschwächen oder durch

Zusammensetzung des Pendels aus Material verschiedener Temperaturkoeffizienten (z. B. bei RIEFLER-Uhren) zu kompensieren. SHORTT, SCHULER und auch RIEFLER verwenden Invar als Pendelmaterial, das sich durch einen geringen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnet. JACKSON und BOWYER (16) finden bei den mit diesem Material ausgerüsteten SHORTT-Uhren eine Änderung des täglichen Ganges um 0,006 sec bei einer Temperaturänderung von 1° C, entsprechend einer Standänderung um 1,1 sec in einem Jahr. Es müßte nach den Erfahrungen mit den Thermostaten der Quarzuhren der PTR möglich sein, auch für diese Uhren Thermostaten zu konstruieren, die bei einem derart geringen Temperaturkoeffizienten des Ganges jeglichen Temperatureinfluß zu beseitigen vermögen.

27. Zur Zeit schaltet man den Einfluß von Temperaturschwankungen auf den Gang durch Reduktion des gemessenen Ganges mittels des experimentell bestimmten Temperaturkoeffizienten aus. Hierbei ergibt sich, daß der reduzierte Gang der Uhr nicht, wie zu erwarten wäre, von Tag zu Tag der gleiche bleibt, sondern daß der reduzierte Gang eine Änderung erfährt, die einer stetigen Verlängerung des Pendels entspricht. SCHULER (18) hat diese Erscheinung eingehend an dem Invarpendel seiner Uhrenkonstruktion verfolgt und kommt auf Grund seiner Messungen und ähnlicher Erscheinungen (17) an SHORTT- und RIEFLER-Uhren zu dem Ergebnis, daß mit den Temperaturschwankungen irreversible Verlängerungen des Pendels verbunden sind, die in ihrer gangändernden Wirkung durch eine Reduktionsformel natürlich nicht erfaßt werden. SCHULER zeigt auf Grund einer genauen Gangmessung seiner Uhr nach der Quarzuhr I der PTR, wie Gangsprünge, die nicht mehr rückgängig gemacht werden, immer dann eintreten, wenn zwecks Vornahme gewisser Kontrollen der Wärmeschutz der Uhr entfernt wird; die hiermit verbundene starke Temperaturänderung bewirkt Verformungen im Kristallgefüge des Invarmaterials. Das Invarpendel ist also infolge der Labilität seiner Struktur trotz des geringen Temperaturkoeffizienten nicht besonders für solche astronomische Uhren geeignet, an die Ansprüche höchster Präzision gestellt werden. Versuche, an Stelle von Invar Stäbe aus geschmolzenem Quarz zu verwenden, sind im Gange. Sie müßten (vielleicht!) Aussicht auf Verbesserung der Uhren haben, da dem Quarz größere Homogenität des Stoffes und ein noch kleinerer Temperaturkoeffizient zukommt.

28. Neben Strukturveränderungen im Pendelmaterial treten auch solche in der Feder oder in der Schneide auf, die das Pendel tragen. Diese Pendelträger erleiden allmähliche und sprunghafte Änderungen, die im Mittel die Länge des Pendels vergrößern. Als Federaufhängung dient bei den SHORTT- und RIEFLER-Uhren eine dünne Blattfeder, die das schwere Pendel trägt und 86400mal im Laufe eines Tages gebogen wird. Es ist durchaus einleuchtend, daß diese Beanspruchung auf Biegung unter starkem Zug am Federmaterial nicht spurlos vorüber-

geht; der innerhalb der Feder liegende Pendeldrehpunkt wird sich verlagern. Wenn jetzt SCHULER seine frühere Ansicht, daß die scheinbare Verlängerung der Pendel der SHORTT-Uhren auf die Verformung der Pendelfeder zurückzuführen sei, zugunsten einer alleinigen Verformung der Pendelstange selbst aufgibt, so scheint mir dies zu weitgehend. Man wird eher annehmen dürfen, daß beides eintritt und gangändernd wirkt.

29. SCHULER (15) hat bei Konstruktion seiner Uhr die Federabhängigkeit nicht angewandt, sondern hat im Gegensatz zur üblichen Gepflogenheit das Pendel mit einer auf einem Schneidenbett lagernden Stahlschneide versehen (s. *A* in Abb. 9). Zweifellos wird dadurch der Unsicherheitsfaktor, der in der Biegebeanspruchung einer Pendelfeder liegt, vermieden, dafür wird die Möglichkeit der Schneidenabnutzung infolge dauernder Reibung auf dem Schneidenbett eingetauscht. Die Schneidenabnutzung spaltet sich in eine Verkürzung der Schneide und eine Vergrößerung des Schneidenradius auf. Die Schneidenverkürzung zieht eine Verlängerung des Abstandes s von der Schneide zum Schwerpunkt des Pendels nach sich; damit ist nach Formel (1) eine Vergrößerung der Schwingungsdauer verbunden. SCHULER umgeht diese unangenehme Eigenschaft, indem er dem Pendel die Dimension eines Minimalpendels gibt, bei dem eine kleine Änderung von s nicht mehr gangändernd wirken kann. Die mathematische Bedingung hierfür ist, daß in Formel (1) durch Gleichsetzen von q_0 und s die reduzierte Pendellänge $l = \frac{K + s^2 m}{s \cdot m} = 2s = 2q_0$ gemacht wird [s. auch GENGLER (19)]. Schwankungen von s , die von Schneidenänderungen herrühren, bleiben also ohne Einfluß, nicht aber Schwankungen von s , die von der Temperatur verursacht werden, da durch diese der die Schwingungsdauer in diesem Fall allein bestimmende Trägheitsradius geändert wird.

Die Vergrößerung des Schneidenradius wird durch die Minimalform des Pendels im gangändernden Einfluß nicht nur nicht gemildert, sondern verstärkt. Über die Größe dieses Nachteiles hat sich eine größere Diskussion entwickelt [REPSOLD (20), SCHMERWITZ (21), GEBELEIN (22), GENGLER (19), GRÄFE (23)]. Die Arbeiten sind, da sie zum Teil auf reinen Annahmen beruhen, sehr widersprechend. GRÄFE versucht die Frage an einem SCHULER-Pendel experimentell zu klären. Er findet durch Aufnahme einer Schwingungszeit-Amplitudenkurve, daß eine wirklich vorhandene, durch die Minimalform nicht korrigierbare Änderung des Schneidenkrümmungsradius in 3 Jahren keine größere Schwingungsdaueränderung als um den Betrag von $\Delta T/T = 3 \cdot 10^{-8}$ hervorgerufen haben kann. Sollte sich dieses Ergebnis bestätigen, so wäre dies ein Erfolg des SCHULER-Pendels. Nur durch systematische Gangbestimmungen ist diese Frage zu klären.

30. Gleichbedeutend für die Konstanz des Ganges sind wie Temperatur- und Längenänderungen auch Änderungen des Schwingungsbogens des Pendels. Der Fall der Änderung des Schwingungsbogens mit dem

Luftdruck wurde bereits besprochen. Weiteren Einfluß auf den Schwingungsbogen haben der Antrieb des Pendels und Erschütterungen. Jede

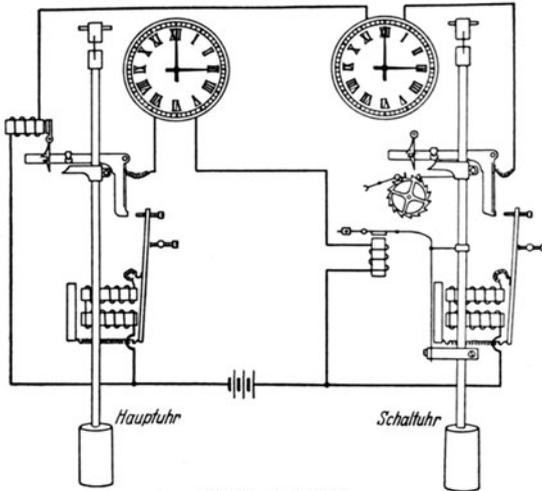


Abb. 8. SHORTT-Uhr.

Uhr bedarf zur Aufrechterhaltung ihrer Schwingungen eines geringen Kraftantriebes. Je loser die Kopplung zwischen dem Pendel und der Kraftquelle gemacht werden kann, um so weniger gehen die Eigenschaften der Kraftquelle und des Kopplungsmechanismus in die Schwingungsdauer ein, um so freier schwingt das Pendel.

RIEFLER entwickelte zu diesem Zweck die freie Federkrafthemmung, bei der die Antriebsimpulse elastisch über die Aufhängefeder auf das Pendel übertragen werden. Einen großen Schritt weiter gingen FERRIÉ und JOUAUST (24), SHORTT, SCHULER, die die zum Antrieb des Pendels nötigen Schaltleistungen einer zweiten Uhr, der Schaltuhr, zuteilten und so Räder- und Zeigerwerk von der Hauptuhr trennten.

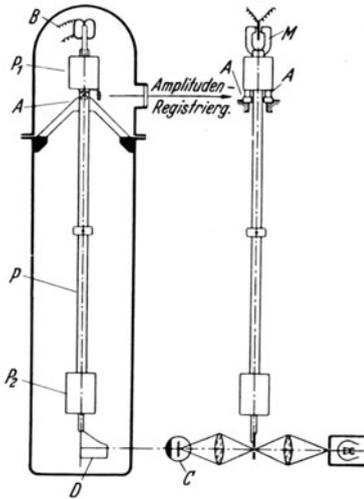


Abb. 9. SCHULER-Uhr.

Bei der SHORTT-Uhr (Abb. 8) löst die Schaltuhr alle 30 sec auf elektromagnetischem Wege einen an der Hauptuhr angebrachten Hebel aus, der, herabfallend, über eine Rolle dem Pendel einen Antriebsimpuls erteilt. Dieser Hebel, der bei seinem Fall von dem Hauptpendel einen Moment geführt wird, synchronisiert hierbei über einen anderen Elektromagneten das Pendel der Schaltuhr zur Herstellung der nötigen Gleichphasigkeit.

Noch etwas freier als das SHORTT-Pendel ist das SCHULER-Pendel. Die Schaltuhr (Abb. 9) steuert über einen Magneten M , der am Kopfe des Hauptpendels angebracht ist, auf elektromagnetischem Wege das Hauptpendel. Die Synchronisierung der Schaltuhr erfolgt von dem Hauptpendel aus über eine Lichtstrahlsteuerung. SCHULER hat damit jede Mechanik am Hauptpendel vermieden und zumindest im Synchronisationszweige die Kopplung zwischen den beiden Pendeln beseitigt.

31. Die Schwingungsbögen der astronomischen Pendeluhr liegen in der Größenordnung von $2-3^\circ$. Eine Änderung des Bogens um $0,1'$ bewirkt bei einem Schwingungsbogen von 2° eine Änderung des täglichen Ganges um $0,011$ sec und bei einem Bogen von 3° eine solche von $0,016$ sec. JACKSON und BOWYER (17) können zeigen, daß sich viele Standschwankungen der SHORTT-Uhren in den Jahren 1928/1929 zwanglos auf Schwankungen der Amplitude des Schwingungsbogens zurückführen lassen. Sie verweisen mit Recht darauf, daß eine Konstanz des täglichen Ganges um weniger als $0,0015$ sec eine Konstanz des Bogens auf etwa $0,03'$ ($= 0,01$ mm) verlangt.

SCHULER registriert daher dauernd die Amplitude des Pendels und reduziert danach den täglichen Gang auf den eines konstanten Schwingungsbogens. Auch JACKSON und BOWYER kontrollieren zwecks Reduktion den Schwingungsbogen. Diese Reduktionsverfahren sind umständlich und für Zeitbestimmungen höchster Schnelligkeit und Präzision, wie sie schon vielerorts die Meßtechnik verlangt, unbrauchbar. LOOMIS (25) hat zur Umgehung dieser Schwierigkeiten an der SHORTT-Uhr einen Kontakt eingebaut, der Überschreitungen einer vorgegebenen Amplitude um $0,0025$ mm automatisch durch einmalige Ausschaltung des Antriebes begrenzt.

GRÄFE (23) zeigt, daß erhebliche Schwankungen des Schwingungsbogens beim SCHULER-Pendel auf mangelnde Konstanz des den Magneten anziehenden Steuerstromes zurückzuführen sind. Durch Stabilisierung der Antriebsspannung auf $\frac{2}{1000}$ bis $\frac{3}{1000}$ Volt gelingt ihm die Herabdrückung der Amplitudenschwankung auf die Größenordnung von einigen Bogensekunden.

32. Änderungen des Schwingungsbogens durch Erschütterungen infolge der allgemeinen Bodenunruhe der Städte oder seismischer Art sind ebenso unangenehm, wie Änderungen über den Antrieb. Nach einer Arbeit von GEBELEIN (26) können nicht alle von Erschütterungen herührenden Störungen durch Amplitudenregistrierung erkannt werden, so daß eine nachträgliche Gangreduktion unmöglich wird.

RIECKMANN (27) will den Einfluß kurzperiodischer, in horizontaler Richtung wirkender Erschütterungen durch Aufhängung des Hauptpendels an einem sehr schweren Schutzpendel beseitigen; hierfür gilt beim Gebrauch mathematischer Pendel die Kompensationsbedingung, daß die Schwerpunkte beider Pendel in gleicher Höhe liegen müssen. Erschütterungen in vertikaler Richtung sollen durch Abfederung des Schutzpendels aufgefangen werden.

33. Besteht somit Hoffnung, den Uhrgang auf konstruktivem Wege von Erschütterungseinflüssen vielleicht frei zu bekommen, so ist dies natürlich in bezug auf Schwankungen der Schwerkraft unmöglich. Schwerkraftsänderungen treten durch Massenverlagerungen auf der Erde und durch die von Mond und Sonne bewirkten Gezeitenkräfte ein. Ursachen von Massenverlagerungen sind: Luftdrucksänderungen,

Wassertransport durch Verdunstung und Niederschläge, seismische Vorgänge im Erdinnern, wechselnde Belastung der Erdoberfläche infolge Gezeitenbewegter Wassermengen usw.

Nach TOMASCHEK (28) überschreitet die Schwankung der Schwere $\Delta g/g$ im allgemeinen den Betrag von 10^{-6} nicht; hiervon nehmen die von Mond und Sonne herrührenden Gezeitenkräfte einen maximalen Betrag von etwa 10^{-7} in Anspruch. Das Haupt-Mondglied M_2 ändert während einer Periode von 12,42 Stunden die Schwere um $\pm 4,3 \cdot 10^{-8}$ ihres Wertes; Frequenzmessungen, falls sie mit einer Pendeluhr kurzzeitig ausgeführt werden könnten, können danach je nach Zeitpunkt der Messung um $8,6 \cdot 10^{-8}$ ihres Betrages differieren. Durch experimentellen Vergleich dreier SHORTT-Uhren mit der Quarzuhr von MARRISON haben LOOMIS (29), BROWN und BROUWER (30) tatsächlich den Einfluß dieses Mondgliedes auf den Stand der Pendeluhr nachweisen können. Da die 10 Gezeitenglieder der Amplitude, Phase und Periode nach einigermaßen analysiert sind, so wäre es theoretisch möglich, die Uhrstände von dem Gezeiteneinfluß zu befreien. Für schnelle und doch präzise Zeitmessungen ist das Verfahren undurchführbar.

Die nichtperiodischen, durch Massenverlagerungen bewirkten g -Änderungen sind naturgemäß durch tabellenmäßige Rechnungen nicht erfaßbar. Soweit sie durch gravimetrische Messungen festgestellt werden, wären sie als Gangkorrekturen anzubringen. Dazu ist nötig, daß neben der Uhr ein registrierendes Gravimeter (28) aufgestellt wird.

Unabhängigkeit von den teils schwer übersehbaren, teils unkontrollierbaren Schwereschwankungen schaffen nur Zeitmesser, deren Zeitintervalle nicht durch die Schwere bestimmt werden, wie die Quarzuhren.

c) Die Gangleistungen der Pendeluhr.

34. Die vorhergehenden Ausführungen haben gezeigt, wie vielfältig die Gangbeeinflussungsmöglichkeiten sind. Für die Brauchbarkeit einer Pendeluhr ist es notwendig, das Gesetz zu kennen, nach dem die Einflüsse wirken. Kennt man z. B. die Funktion, nach der der Uhrgang durch die Temperatur geändert wird, so ist es möglich, den Temperatureinfluß zu eliminieren. Man erhält dann gemäß Abschnitt 22 eine Gangformel, in der rechts ein die Temperatur einbeziehendes Gangglied steht. Die zufälligen Gangschwankungen, die man als ein Maß für die Güte einer Uhr ansehen kann, werden dann um so kleiner, je vollkommener in der Gangformel die Gesetzmäßigkeiten vieler Einflüsse erfaßt sind. Dieses Bestreben, die Gesetzmäßigkeiten der Gangänderungen möglichst gut aufzufinden, um die zufälligen Gangschwankungen von systematischen Anhängseln zu befreien und somit recht klein zu machen, führt zu anfechtbaren Ergebnissen, wenn es übertrieben wird. Es ist immer noch *der* Zeitmesser der bessere, der bei einfach zusammengesetzter Gangformel nur geringe zufällige Gangschwankungen hat, als der Zeitmesser, welcher bei sehr komplizierter Gangformel geringste zufällige Gang-

schwankungen aufzuweisen hat. Es kommt hinzu, daß es natürlich nicht gleichgültig ist, für welche Zeitspanne man die zufälligen Gangschwankungen bestimmt. Es können zwei Uhren für den Zeitraum eines Jahres die gleichen zufälligen Gangschwankungen und somit nominell die gleiche Güte haben und trotzdem sehr unterschiedlich in der Gangleistung sein: nämlich dann, wenn für die eine Uhr *abschnittsweise* Gangformeln mit verschiedenen Gangkoeffizienten aufgestellt werden mußten. Infolgedessen ist die aus verschiedenen langen Reihenfolgen von zufälligen Gangschwankungen berechnete *mittlere* zufällige Gangschwankung, die im Schrifttum durchweg zur Beurteilung einer Uhr geboten wird, nicht immer zur gerechten Beurteilung der Uhr geeignet.

35. An den RIEFLER-Uhren sind eingehende Untersuchungen von MAHNKOPF und KIENLE ausgeführt, sie finden als mittlere zufällige tägliche Gangschwankungen Beträge von $\pm 0,002$ und $0,004$ sec. Diese Werte sind sehr günstig. Weniger gute Werte, die aber für die Beurteilung bedeutsamer sind, da sie durch täglichen Vergleich der RIEFLER-Uhren mit den Quarzuhren der PTR, also überlegenen Zeitmessern, gewonnen wurden, gibt REPSOLD (2) an: er fand für den Zeitraum vom 20. September 1933 bis 31. Januar 1934 für die mittlere tägliche Gangschwankung von 2 Uhren die Beträge von $0,020$ und $0,016$ sec. Diese Gangschwankungen sind also erheblich größer als die oben angegebenen Werte, sie dürften dem wahren Sachverhalt näherkommen.

36. Für die SCHULER-Uhr liegt bisher zu wenig Zahlenmaterial vor, als daß man sich über die Gangleistungen dieser Uhr ein eingehendes Urteil erlauben darf; der RIEFLER-Uhr ist die SCHULER-Uhr überlegen.

37. Umfangreich ist das über SHORTT-Uhren veröffentlichte Gangmaterial. JACKSON und BOWYER (16) zeigen, daß sich für die beiden in Greenwich aufgestellten SHORTT-Uhren 3 und 11 Standformeln der Form

$$U_t = U_0 + gt + \frac{\Delta g}{2} t^2 + \Delta'g \int (T - T_0) dt + \text{Nutation}$$

aufstellen lassen, die ohne Änderung der Koeffizienten für längere Zeiträume den Stand berechnen lassen. In der Formel berücksichtigt der Koeffizient $\Delta'g$ den Einfluß von Temperaturschwankungen. (T_0 ist die Temperatur eines Normalzustandes). Die Differentiation der Gleichung nach dt ergibt die Gangformel.

Die Differenz zwischen gemessenem und dem nach der Formel berechneten Stand zeigt für die SHORTT-Uhr 11 und für das Jahr 1929 (16) die Abb. 10. Die Standformel gibt bereits nach 8 Monaten im August die Zeit um 2 sec falsch an, diese Differenz bleibt einige Wochen erhalten, um dann wieder abzusinken. Ende 1930 erreicht dann die Differenz den entgegengesetzten Betrag von -2 sec. Diese rechnerisch falschen Stände beweisen, daß in der SHORTT-Uhr noch gangändernde Einflüsse wirksam sind, die nicht durch die Formel erfaßt werden.

Trotzdem mag zugegeben werden, daß die Leistungen dieser SHORTT-Uhr schon recht beachtlich sind, denn der Standunterschied von 4 sec könnte für die Zeit vom Oktober 1929 bis Dezember 1930 zum Verschwinden gebracht werden, wenn man dem Akzelerationskoeffizienten

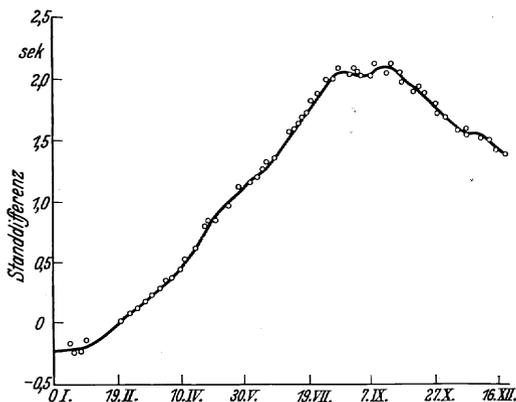


Abb. 10. Differenz zwischen gem. und ber. Stand für SHORTT-Uhr II.

Δg des quadratischen Gliedes, der ungefähr 0,0004 sec beträgt, eine Änderung um etwa 0,00006 sec gäbe. Der

Akzelerationskoeffizient, d. h. die tägliche Gangänderung um 0,0004 sec, ist für jetzige Ansprüche sehr groß. Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß er bei der Quarzuhr III der PTR nach der Gangformel für 1934 nur 0,00002 sec betrug. Daß bessere Leistungen erzielt werden können, geht aus Veröffentlichungen STOKOS (32) hervor, der für die im Bureau international de l'heure aufgestellte SHORTT-Uhr 44 für die Zeit vom Mai 1934 bis April 1936 den sehr geringen Akzelerationsbetrag von 0,0000056 sec angibt.

Nach allem, was bisher bekanntgeworden ist, dürften die SHORTT-Uhren zur Zeit als die besten astronomischen Pendeluhrn bezeichnet werden können.

III. Die Zeitbewahrung mittels Quarzuhren.

a) Allgemeines.

38. Im Jahre 1922 veröffentlichte W. G. CADY (33) seine grundlegenden Untersuchungen über die Anwendung von Quarzstäben als piezoelektrische Resonatoren und Oszillatoren im Hochfrequenzgebiet. Das bisher von der Technik übersehene Gebiet der Piezoelektrizität wurde damit sehr befruchtend der Hochfrequenztechnik erschlossen. Jetzt sind piezoelektrische Apparate unentbehrliche Hilfsmittel auf allen Gebieten der Schwingungstechnik geworden, da mit ihnen nicht nur Schwingungen fast jeglicher Frequenz bequem erzeugt, sondern auch nachgewiesen werden können. Die wissenschaftlich bedeutsamste Verwendung dürfte die Piezoelektrizität jedoch in der „Quarzuhr“ gefunden haben, durch die die Zeitmessung von den Pendeluhrn unabhängig gemacht wird. Auch wenn die Quarzuhren den besten astronomischen Pendeluhrn nur gleichwertig wären, so würden sie allein schon auf Grund ihrer anderen Arbeitsbedingungen zu einer wesentlich höheren Sicherheit bei der Klärung von Problemen der Zeitbestimmung

beitragen. Der *direkte* Piezoeffekt wurde erstmalig von J. und P. CURIE (34) im Jahre 1880 am Turmalin beobachtet. Wie so oft, hat auch in diesem Falle eine physikalische Erscheinung erst nach vielen Jahrzehnten praktische Bedeutung gewonnen.

Der *direkte Piezoeffekt* besagt, daß ein piezoelektrischer Kristall bei Druck oder Zug in bestimmter Achsenrichtung elektrische Ladungen erzeugt. Der *reziproke Piezoeffekt* besagt, daß ein piezoelektrischer Kristall in einem elektrischen Feld Längenänderungen in bestimmten Achsenrichtungen erfährt.

W. G. CADY zeigte, daß Quarzstäbe, die in bestimmter Weise aus dem Quarzkristall herausgeschnitten sind, in einem hochfrequenten Wechselfeld in Richtung ihrer Stabachse elastische Längsschwingungen ausführen. Die Amplitude dieser Schwingungen wird bei Resonanz zwischen erregender elektrischer Frequenz und elastischer Eigenfrequenz am größten.

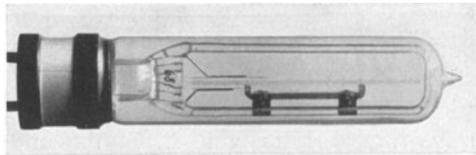


Abb. 11. Leuchtresonator, „gebundene Type“ für 60000 Hz.

39. E. GIEBE und A. SCHEIBE (35) wiesen nach, daß Quarzstäbe und Quarzringe nicht nur zu Längsschwingungen, sondern auch zu Biegungs- und Drillungsschwingungen angeregt werden können. Sie entwickelten den Quarzresonator zum Leuchtresonator, indem sie den Quarzstab in einem mit verdünntem Gas gefüllten Glaskolben unterbrachten. Im Resonanzfall bringen die am schwingenden Stab entstehenden elektrischen Spannungen das Gas zum Leuchten. Eingehende Untersuchungen der Frequenzkonstanz von Leuchtresonatoren ergaben Unveränderlichkeit der Frequenz bis auf 10^{-6} des Frequenzwertes und weniger. Die Grenze nach noch geringeren Schwankungen des Frequenzwertes des Frequenznormales war allem Anschein nach weniger durch mangelnde Inkonstanz des Normales als durch das Unvermögen, nach der Leuchtmethode genauer als auf einige 10^{-7} die Frequenz festlegen zu können, gegeben. Die hohe Frequenzkonstanz wurde dadurch erreicht, daß der Quarzstab durch eine feste Bindung an zwei Schwingungsknoten auf einer Unterlage unverrückbar zwischen zwei Anregungselektroden gehalten wurde. (Abb. 11.)

40. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen haben die amerikanischen Forscher in der Entwicklung des Quarzoszillators zum Frequenznormal andere Wege beschritten. Bereits CADY gab eine Schaltung zwischen Quarzstab und Röhrenverstärker an, die zur Erregung ungedämpfter Schwingungen von der Frequenz des Quarzstabes führte. G. W. PIERCE (36) vereinfachte die Schaltung des Quarzoszillators sehr. Die nach ihm genannte PIERCESCHE Schaltung besteht aus einem Quarz als Steuerquarz, der zwischen Gitter und Anode einer Verstärkerröhre liegt, der Verstärkerröhre selbst und einem passend dimensionierten Schwingungskreis

zwischen Anode und Kathode der Röhre. Die Frequenz dieses schwingenden Gebildes wird im wesentlichen durch die Eigenfrequenz des Steuerquarzes bestimmt. Da die Ankopplung des Steuerquarzes an die Röhre jedoch nicht unendlich lose erfolgen kann, so liefern Verstärkerröhre und Anodenschwingungskreis einen geringen Beitrag zur Frequenz des gesamten schwingenden Systems. Es kam darauf an, diesen Beitrag so klein wie möglich zu machen, damit Änderungen der ihn bestimmenden Größen nur vernachlässigbare Frequenzänderungen nach sich ziehen.

Dies Ziel wurde in bereits sehr vollkommener Weise von W. A. MARRISON (37) erreicht, der im Jahre 1929 die erste Arbeit über seine „Cristal Clock“ unter dem Titel: „A high precision standard of frequency“ veröffentlichte. Als Steuerquarz wird von ihm ein Quarzring verwendet, der nach Angaben von F. R. LACK (38) in bestimmter Weise und bestimmten Dimensionsverhältnissen aus dem Bergkristall herausgeschnitten wird. Auf die geringere Dämpfung longitudinal schwingender Quarzringe war bereits von E. GIEBE und A. SCHEIBE (39) hingewiesen worden.

Als im Jahre 1930 von dem Referenten infolge Fehlens einer genügend genauen Uhr in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit den Vorarbeiten zur Schaffung einer Quarzuhr begonnen wurde, lag trotz der Veröffentlichungen MARRISONS kein Grund vor, die Cristal Clock mit Quarzring nachzubauen, da die vorzüglichen Erfahrungen mit dem Leuchtresonator bei seiner Verwendung in einer Quarzuhr als Steuerquarz noch bessere Ergebnisse erhoffen ließen. Infolgedessen übernahmen A. SCHEIBE und U. ADELBERGER (3) bei Konstruktion der Quarzuhr die bewährte Form des Stabresonators als Steuerquarz. Sie wählten außerdem einen anderen Aufbau und andere Schaltungen, sodaß die Quarzuhr und die Cristal Clock auch im Äußeren keinerlei Ähnlichkeit miteinander besitzen (s. auch Abb. 24 und 28).

b) Wesen und Gang einer Quarzuhr.

41. Dem Wesen nach ist eine Quarzuhr ein Wechselstromerzeuger höchster Frequenzkonstanz, dessen Wechselstrom zum Abteilen von Zeitintervallen einen mit einer Kontaktvorrichtung versehenen Synchronmotor treibt. Die von dem Steuersender in Verbindung mit dem Steuerquarz erzeugten ungedämpften Schwingungen haben im allgemeinen eine zu hohe Frequenz, z. B. 60000 Hz, und eine zu kleine Energie, als daß mit ihnen unmittelbar ein Synchronmotor in Betrieb gesetzt werden könnte. Es ist daher nötig, diesen hochfrequenten Wechselstrom in Verstärkern zu verstärken und in nachgeschalteten Frequenzteilern in mehreren Schritten automatisch in einen niederfrequenten Wechselstrom, z. B. von der Frequenz 250 Hz, zu verwandeln. Bei den Quarzuhren nach SCHEIBE und ADELBERGER gehen die Teilungsschritte von 60000 zu 10000 zu 1000 zu 333,33333 . . . oder 250 Hz.

42. Eine Quarzuhr ist über die Frequenzteilerstufen als Frequenznormal, über den Synchronmotor als Zeitmaß anzusprechen. Der Absolutanschluß der Quarzuhr als Zeitmaß an die astronomische Zeit erfolgt über den Zeitkontakt des Synchronmotors. Aus der Schwankung des zwischen zwei Zeitkontakten vergehenden Zeitintervalles berechnet sich die Schwankung des täglichen Ganges. Der Vergleich von Quarzuhren untereinander wird dagegen zweckmäßigerweise frequenzmäßig über die Wechselströme der 10000- oder 1000-Hz-Frequenzteilerstufen vorgenommen. Bei diesem Vergleich, der auf eine Messung der Frequenzdifferenz zweier Wechselströme hinausläuft, lassen sich die außerordentlich präzisen Meßmethoden der Hochfrequenztechnik anwenden, die in Meßzeiten von wenigen Minuten Frequenzänderungen in der Größenordnung von 10^{-10} und 10^{-9} des Wertes nachzuweisen gestatten. Aus der Änderung der Frequenzdifferenz läßt sich in einfacher Weise berechnen, um wieviel danach sich der tägliche Gang einer der beiden Quarzuhren im Verlauf von 24 Stunden ändern wird, da einer Frequenzänderung von z. B. 10^{-9} eine Änderung des täglichen Ganges um 0,0001 sec entspricht. Die auf diese Art bestimmte Gangänderung einer Quarzuhr wird von A. SCHEIBE und U. ADELBERGER (13) als „momentane“ tägliche Gangänderung bezeichnet. In der Möglichkeit, Quarzuhren in sehr kurzen Meßzeiten mit Hilfe der Messung der „momentanen“ Gangänderungen bequem und systematisch überwachen zu können, ist ihre Überlegenheit über die Pendeluhr, bei denen ein derartiger kurzzeitiger Vergleich in einfacher Weise nicht möglich ist, mit begründet. Es ist klar, daß man bei fortlaufender Überwachung mehrerer Quarzuhren in die Lage versetzt wird, Gangänderungen einer Uhr rechtzeitig zu erkennen, um sie bei Extrapolationsrechnungen als Korrektur zu verwenden. Andererseits kann man auch die gangändernde Wirkung künstlicher Eingriffe bei den Uhren bequem studieren.

43. Wesentlich ungünstiger steht es dagegen mit der erreichbaren Genauigkeit durch Absolutanschluß der Quarzuhr an die astronomische Zeit. Es ist bereits in dem Abschnitt 20 näher ausgeführt worden, daß zur Zeit der mittlere tägliche Gang der Quarzuhr infolge der Fehler der Zeitangaben der Zeitinstitute auch bei einer 30tägigen Zeitanschlußreihe nicht genauer als auf 0,001 sec bestimmt werden kann. Es besteht daher keine Möglichkeit, den täglichen Gang von Tag zu Tag auch nur angenähert mit einer Meßgenauigkeit von 0,001 sec absolut zu messen. Man wäre daher zur Bestimmung der zufälligen und der wirklichen *täglichen* Gangschwankung ebenfalls wie bei den Pendeluhrn auf erheblich spekulatives Rechnen angewiesen, wenn man nicht durch die fortlaufende Messung der „momentanen“ täglichen Gangänderung in Verbindung mit der über sehr große Zeitintervalle gemessenen absoluten Gangschwankung ein experimentelles Material erhielt, das auch ohne Rechenkunststücke die tägliche absolute Gangschwankung sehr zuverlässig anzugeben gestattet.

c) Die technischen Einrichtungen der Quarzuhren.

Quarzuhr nach A. SCHEIBE und U. ADELSBERGER (3).

44. Abb. 12 zeigt die Prinzipschaltung dieser, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt entwickelten Quarzuhr. Der Steuerquarz Q

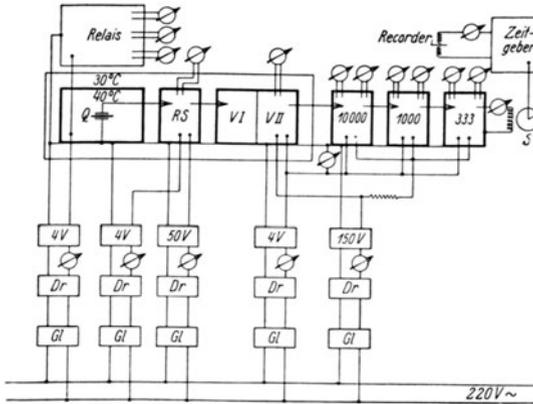


Abb. 12. Prinzipschaltbild der „Quarzuhr“.

treibt über den Steuer-sender RS , die Verstärkerstufen VI und VII und drei Frequenzteilerstufen den Synchronmotor S , der über einen Zeitkontakt und über einen Zeitgeber Zeitmarken auf einem Drehschreiber aufschreibt. Die Energie-lieferung erfolgt über Gleichrichter, Drosseln und Pufferbatterien durch das Wechselstromnetz.

Die Reichsanstalt besitzt 4 Quarzuhren. Die beiden zuerst gebauten Uhren I und II sind mit Steuerquarzen ausgerüstet, die genau den Leuchtresonatoren (Abb. 11) für 60 000 Hz entsprechen. Die Elektrodenanordnung b , Orientierung des Stabes a zur elektrischen (X -Achse) und

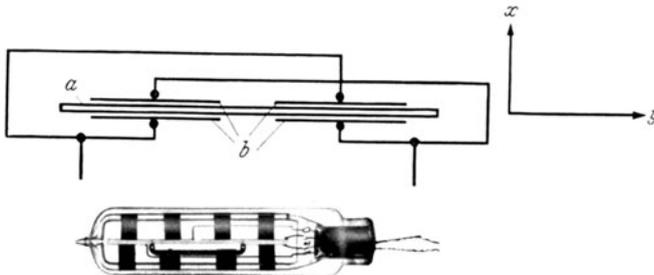


Abb. 13. Elektrodenanordnung und Ansicht eines Steuerquarzes der Quarzuhren I und II.

neutralen (Y -Achse) Achse des Bergkristalles und die Ansicht des Steuerquarzes sind der Abb. 13 zu entnehmen. Die Länge des Stabes beträgt 91 mm. Der Temperaturkoeffizient des täglichen Ganges der Quarzuhr beträgt $0,4 \text{ sec}/^\circ \text{C}$. Eine Unabhängigkeit des täglichen Ganges bis auf $0,001 \text{ sec}$ erfordert eine Temperaturkonstanz bis auf $0,002^\circ \text{C}$. Diese wurde durch Einbau des Steuerquarzes in einen inneren Thermostaten, dessen Querschnitt, Längsschnitt und Ansicht die Abb. 14, 15, 16

wiedergeben, und in einen äußeren Thermostaten, den als doppelwandigen, mit Daunen gestopften Holzkasten Abb. 24 (rechts) zeigt, erzielt. Besonders wichtig für die Temperaturkonstanz ist der innere

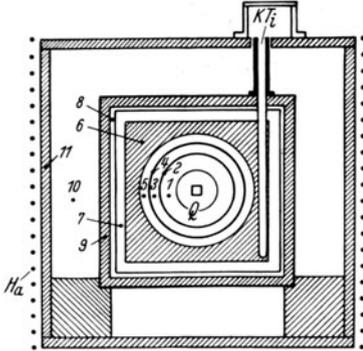


Abb. 14. Querschnitt durch den inneren Thermostaten.

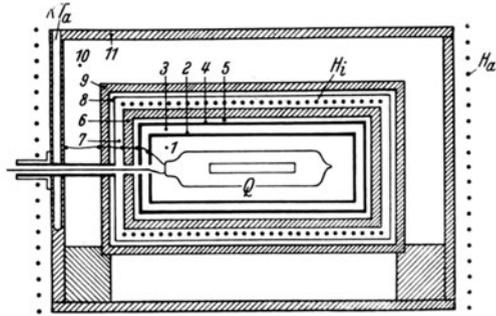


Abb. 15. Längsschnitt durch den inneren Thermostaten.

Thermostat, der mittels des Kontaktthermometers KTi und der Heizwicklung Hi auf 40° oder 36° gehalten wird. Er besteht aus abwechselnd wärmeisolierenden und gut leitenden Schichten, die in der Reihenfolge 1—11 aus folgendem Material bestehen: Luft, Kupfer, Luft, Kupfer, Luft, Kupfer, Luft, Kork, Aluminium, Daunen, Aluminium. Der äußere Thermostat, der die groben Zimmertemperaturschwankungen abdämpfen soll, wird durch das in Schicht 11 steckende Kontaktthermometer Kta und die Heizwicklung Ha auf konstanter Temperatur geregelt.

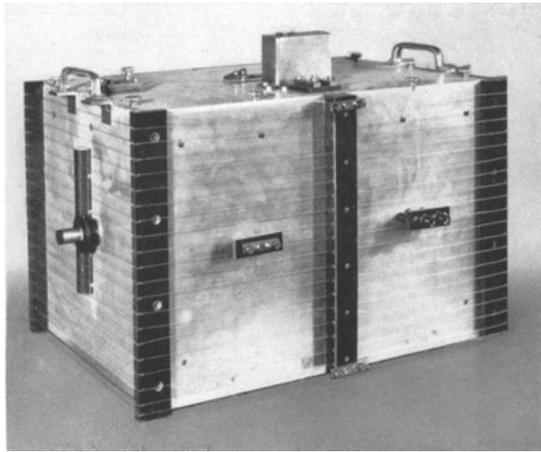


Abb. 16. Innerer Thermostat mit äußerer Heizwicklung für 30°C .

Das Arbeiten mit diesen beiden Quarzen ergab gute Resultate, zeigte aber auch sehr bald, daß eine größere Unabhängigkeit des täglichen Ganges von der Temperatur angestrebt werden mußte. Es erfolgte daher der Bau der Quarzuhren III und IV, die mit Steuerquarzen a in der Elektrodenanordnung b , der Orientierung und der Ansicht nach Abb. 17 ausgerüstet wurden. Untersuchungen von E. GIEBE und A. SCHEIBE (35) hatten für Stäbe dieser Orientierung einen

nicht mehr meßbaren Temperaturkoeffizienten des Ganges zwischen 35° und 37° C dann ergeben, wenn das Verhältnis einer Seite des quadratischen Querschnitts zur elastischen Halbwellenlänge des Stabes gleich 0,25 gewählt wurde. Im Betrieb der Quarzuhren zeigt sich tatsächlich,

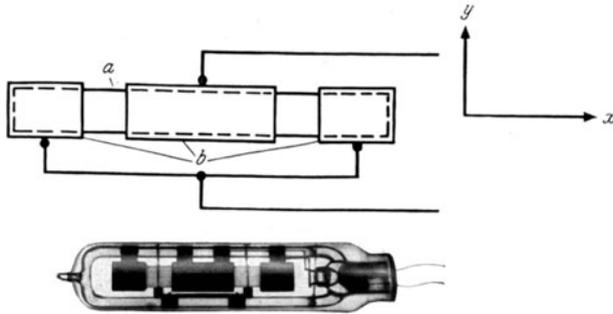


Abb. 17. Elektrodenanordnung und Ansicht eines Steuerquarzes der Quarzuhren III und IV.

daß bei einer Thermostatentemperatur von 36° C ein Einfluß der Temperatur auf den Gang nicht mehr meßbar vorhanden ist.

Quarzuhren der Type I und II werden daher in Zukunft nicht mehr gebaut; wir werden jedoch sehen, daß auch diese Uhren wertvolle Ergeb-

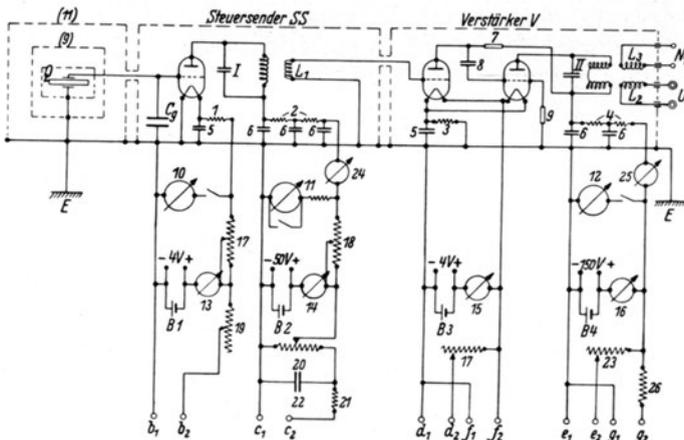


Abb. 18. Schaltbild einer Quarzuhren (Thermostat, Steuersender, Verstärker).

nisse liefern können, wenn durch die Uhren III und IV eine ständige Überwachung auf etwaige Temperaturstörungen hin erfolgt.

45. Das genaue Schaltbild von Steuersender und Verstärker zeigt Abb. 18; es dürfte unnötig sein, im Rahmen dieser Arbeit auf die näheren Einzelheiten einzugehen. Das Schaltbild der Frequenzteilungsapparatur zeigt Abb. 19. Jeder Frequenzteiler besteht seinem Wesen nach aus

einem kleinen induktiv rückgekoppelten Röhrensender, der mit dem Gitterkreis des nächstfolgenden Senders niederer Frequenz sehr fest induktiv gekoppelt ist. Hierdurch wird erreicht, daß jeder der drei

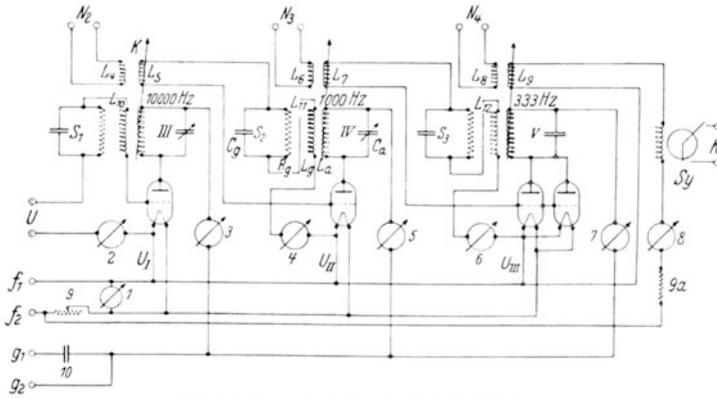


Abb. 19. Schaltung der Frequenzteilerstufen.

Sender nur dann einwandfrei schwingt, wenn seine Frequenz ein ganzzahliger Teil des höherfrequenten Senders ist. Die Sender schwingen synchron zur Steuerfrequenz von 60 000 Hz. Das Außertrittfallen eines Senders kommt infolge Röhrenabnutzung nur sehr selten vor und entspricht dem Stehenbleiben der Pendeluhr. Dieses Stehenbleiben ist jedoch nur mit einer Standänderung, die gegen die anderen Quarzuhren mit höchster Genauigkeit bestimmt werden kann, nicht aber mit einer Gangänderung verbunden.

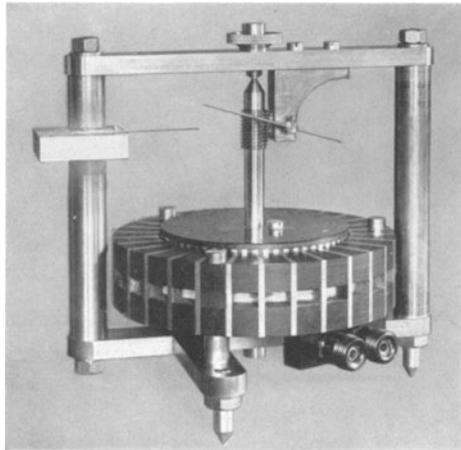


Abb. 20. Synchronmotor.

Der Wechselstrom der letzten Frequenzteilerstufe treibt den Synchronmotor, der in einer allereinfachsten Ausführungsform in Abb. 20 gezeigt ist. Der Kontaktstift dieses Motors

schließt nach stets gleichen Zeitintervallen den Gitterkreis des in Abb. 2 dargestellten Zeitgebers kurz, so daß sich der Kondensator 2 des Anodenkreises über die Schreibspule des Drehschreibers zur Markierung der Zeit entladen kann.

46. Die Abnahme der zur Messung der „momentanen“ Gangänderung nötigen Uhrfrequenz erfolgt über die Ankoppelspule L_4 oder L_6 der Abb. 19. Diese Frequenz wird nebst der ähnlichen Frequenz einer anderen

Quarzuhr der in Abb. 21 gezeichneten Schwebungsapparatur an den Klemmen N_2 und N'_2 zugeführt. Beide Frequenzen werden in den

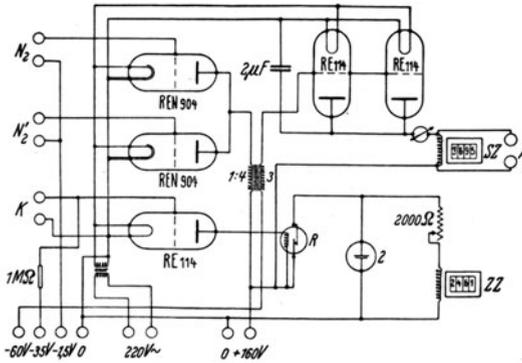


Abb. 21. Schwebungsapparatur.

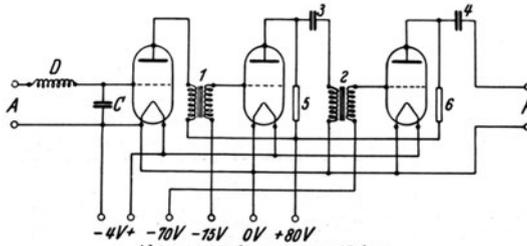


Abb. 22. Verformungsverstärker.

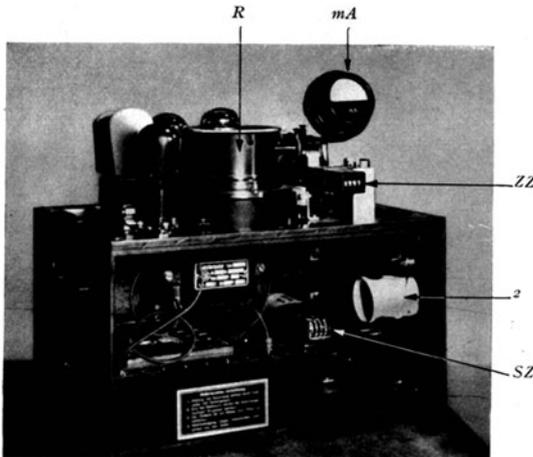


Abb. 23. Schwebungsapparatur.

die momentane Gangdifferenz der beiden zu vergleichenden Quarzuhrn sofort errechnen. Eine Photographie der Schwebungsapparatur, auf der die Zähler zu erkennen sind, zeigt Abb. 23. Diese automatische

Röhren REN 904 verstärkt und in den beiden Röhren RE 114 gleichgerichtet. Die Abnahme der hierdurch entstandenen Schwebungsfrequenz erfolgt an den Klemmen A , von wo aus die Zuführung zu den Klemmen A des Verformungsverstärkers der Abb. 22 erfolgt. In diesem Apparat erfolgt die Umwandlung der sinusförmigen Schwebungsfrequenz in scharfe Stromstöße, die über die Klemmen R die Schreibspule des Schnellschreibers betätigen. Die Ausmessung der Schwebungsfrequenz zur Bestimmung der „momentanen“ täglichen Gangänderung erfolgt mittels eines Glasmaßstabes.

Die Ausmessung kann bei geringeren Genauigkeitsansprüchen unterbleiben, da nach Abb. 21 die sinusförmigen Schwebungen gleichzeitig einen Zähler SZ betätigen, der ihre Anzahl registriert. Aus diesen Zahlen und der zugehörigen Zeitdifferenz, die über den Eingang K von einer Quarzuhr am Zähler ZZ registriert wird, läßt sich durch einfache Division

Kontrolle der Uhren ermöglicht es, wenn nötig, die Uhren tagelang ohne Aufsicht zu lassen, da man für diese Zeit hierdurch eine mittlere Gangdifferenz erhält.

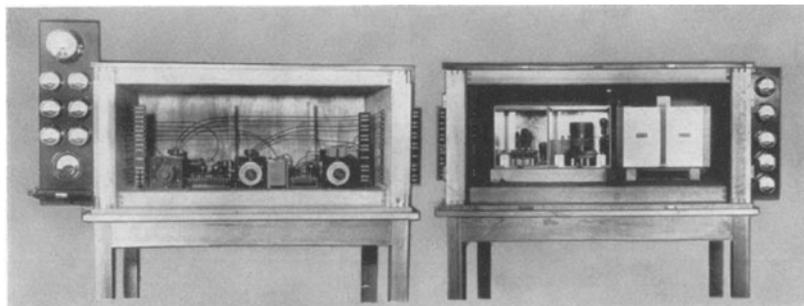


Abb. 24. Vorderansicht einer geöffneten Quarzuhr.

47. Abb. 24 stellt eine Vorderansicht einer geöffneten Quarzuhr dar: rechts steht der äußere Thermostat mit innerem Thermostat und Steuerender und Verstärker, links ist die Frequenzteilungsapparatur zu sehen.

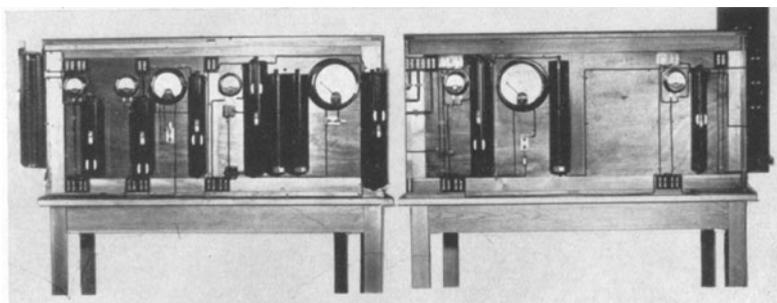


Abb. 25. Rückansicht einer Quarzuhr.

Kontrollinstrumente ermöglichen eine Überwachung sämtlicher Schwingungskreise. Abb. 25 zeigt die Rückseite der Uhr mit den zur Konstanthaltung der zugeführten Energie nötigen Widerständen und Strom- und Spannungsmessern.

Cristal Clock nach W. A. MARRISON (37).

48. Abb. 26 zeigt den als Steuerquarz verwendeten Quarzring in einer Ansicht und in Abb. 27 in einem Querschnitt durch seine Halterung. Die Halterung eines Ringes ist nicht in einfacher Weise durchzuführen. Der Quarzring liegt zwischen zwei, durch einen Pyrexglasing in geeignetem Abstand gehaltenen Elektroden auf einem Metallorn auf. Damit die Reibung verkleinert wird, ist der Ring auf seiner inneren Anlagefläche V-förmig zugeschliffen. Der Ring ist in keiner Weise festgebunden, er

kann sich daher bei Erschütterungen gegen die Elektroden verschieben, womit Änderungen des täglichen Ganges verbunden sind. MCILWRAITH (40) weist auf diesen Fehler der Halterung besonders hin. Er versucht, sie durch starke Abfederung des Steuerquarzes zu verhindern.

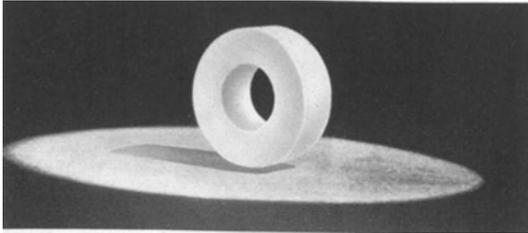


Abb. 26. Quarzring der „Cristal Clock“.

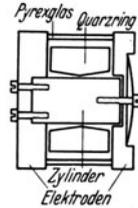


Abb. 27. Quarzringhalterung.

Der Steuerquarz ist in einem kleinen Metallthermostat untergebracht, der mittels eines Kontaktthermometers auf konstanter Temperatur gehalten wird. Da der Quarzring nicht im Vakuum eingeschmolzen ist,

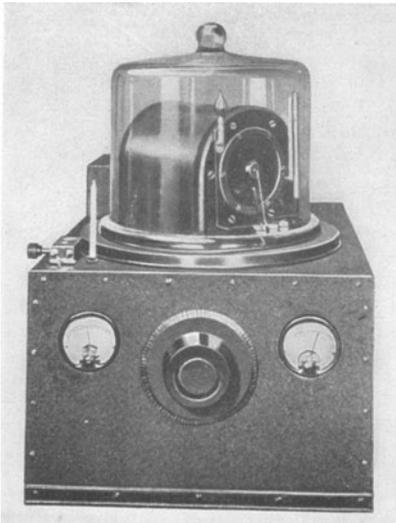


Abb. 28. Ansicht des Thermostaten nebst Schaltkreisen der „Cristal Clock“.

befindet sich der Thermostat zum Schutze gegen Druck- und Feuchtigkeitsschwankungen unter einer etwas evakuierten Glasglocke. Abbildung 28 zeigt die äußere Ansicht von Thermostat und Glasglocke. In dem Kasten unterhalb des Thermostaten befindet sich der Steuerender, zwischen dessen Gitter und Kathode nach PIERCE (36) der Steuerquarz geschaltet ist.

Die Frequenz des Steuerquarzes beträgt 100000 Hz; die Frequenz wird nach einer Vorverstärkung über eine 10000-Hz- und eine 1000-Hz-Stufe auf 1000 Hz geteilt. Der 1000-Hz-Strom treibt einen Synchronmotor, der zur Zeitangabe ein Uhrwerk mit Zeigern dreht (Abb. 29). Über dieses Uhrwerk erfolgt der Anschluß der Uhr an die astronomische Zeit.

Die „momentanen“ täglichen Gangschwankungen werden automatisch nach der Schwebungsmethode über die 10000-Hz-Stufen der Uhren gemessen.

49. MARRISON gibt für eine 10stündige Meßreihe mittlere Schwankungen der Gangdifferenz zweier seiner Uhren im Betrage von 0,001 bis 0,002 sec an. Dieses kurzzeitige Meßresultat ist vorzüglich. Trotzdem

scheint sich diese Quarzuhr über längere Zeit noch nicht zu bewähren. LOOMIS, BROWN und BROUWER (29, 30) haben mittels einer Cristal Clock der Bell Telephone Comp., für die MARRISON die Uhr entwickelt hat, Untersuchungen des Ganges von 3 SHORTT-Uhren ausgeführt. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Quarzuhr der SHORTT-Uhr nur über kurze Zeiträume über-, über lange Zeiträume jedoch unterlegen ist.

McILLWRAITH (40) vom Bureau of Standards hat versucht, die Cristal Clock durch Umgeben mit einem zweiten Thermostaten und durch Unterbringung in einem temperaturgeregelten Raum zu verbessern. Wesentliche Verbesserungen scheinen nicht erreicht zu sein. Zur Zeit liegt die Gangkonstanz der Cristal Clock größenordnungsmäßig unterhalb der der Quarzuhren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, wie ADELBERGER (41) in einem Vergleich beider Uhrengattungen zeigen konnte.

Es soll daher in den folgenden Abschnitten bei Besprechung der Gangergebnisse von Quarzuhren und bei dem Vergleich mit den Pendeluhren erhaltenen Ergebnissen auf eine Heranziehung der Cristal Clock verzichtet werden. Ein Vergleich wäre in einfacher Weise auch nur dann möglich, wenn über die Cristal Clock ebenso umfangreiches Gangmaterial wie über die Quarzuhren der PTR vorläge.

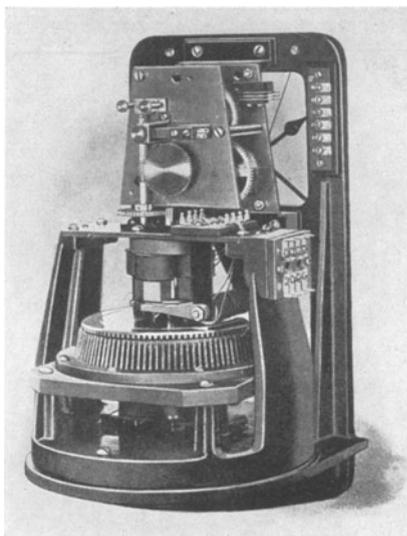


Abb. 29. Synchronmotor der „Cristal Clock“.

d) Über die Gangbeeinflussung der Quarzuhren.

50. Der Gang g einer Quarzuhr steht zur Frequenz f des Steuerquarzes in folgender Beziehung

$$g = \frac{N}{f} - 86400,$$

in dieser Formel bedeutet N eine ganze Anzahl von Schwingungen des Steuerquarzes, die durch den Synchronmotor der Uhr in etwa 86400 sec abgeteilt wird. Die Abhängigkeit des Ganges g von der Frequenz f ergibt sich aus der Formel zu

$$\frac{\delta g}{86400} = -\frac{\delta f}{f}.$$

Es brauchen rein hochfrequenzmäßig also nur die Einflüsse untersucht zu werden, nach denen sich die Frequenz f des Steuerquarzes ändern kann, um die entsprechenden Änderungen δg von g zu haben.

Die Frequenz eines unbelastet longitudinal schwingenden Quarzstabes bestimmt sich zu

$$f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{E}{s}},$$

worin l die Stablänge, E den Elastizitätsmodul und s die Dichte bedeutet.

51. Soweit l , E und s durch die Temperatur beeinflusst werden können, ist mithin eine Temperaturabhängigkeit des Ganges g vorhanden. Wir haben jedoch bereits in Abschnitt 44 besprochen, daß für die Quarzuhren durch besonderen Schnitt des Stabes bei der Zimmertemperatur von 36° C dieser Temperatureinfluß eliminiert werden kann. Es bleiben als gangändernd mithin nur die, nicht temperaturbedingten Einflüsse wirksam, die die Länge l , den Elastizitätsmodul E oder die Dichte s verändern. Mechanische Veränderungen der Länge, wie sie durch Absplittern von Quarzteilchen bei sehr stark belasteten Steuerquarzen

beobachtet wurden, sind bei der vernachlässigbar kleinen Amplitude des Steuerquarzes einer Quarzuhr unmöglich. Weniger geklärt ist, inwieweit E und s im Dauerbetrieb einer Quarzuhr langsamen oder spontanen Änderungen unterworfen sein können.

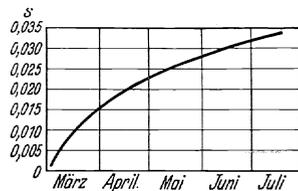


Abb. 30. Änderung der Gangdifferenz der Quarzuhren I/II. Einlaufskurve.

Sowohl die Cristal Clock von MARRISON als auch die Quarzuhren von SCHEIBE und ADELBERGER (42) haben anfänglich eine

starke, im Laufe der Zeit allmählich oder auch ziemlich unvermittelt geringer werdende Gangabnahme. Abb. 30 zeigt die Änderung des täglichen Ganges der Quarzuhr II nach der erstmaligen Inbetriebnahme gegen die ältere Quarzuhr I. Infolge der Gangabnahme von II wird die Gangdifferenz I—II größer. Diese Änderung der Gangdifferenz ist heute längst verschwunden. Man war aus Mangel an Erfahrung damals geneigt, diese Erscheinung auf einen Alterungseffekt der Kontaktthermometer zurückzuführen. Da jedoch später die temperaturunempfindlichen Quarzuhren III und IV ähnliche Erscheinungen zeigten, so mußte man diese Ansicht fallen lassen.

A. SCHEIBE und U. ADELBERGER (7) können sich zur Zeit auf Grund ihrer Erfahrungen nicht zu der Annahme entschließen, daß in diesem Vorgang ein Alterungseffekt des Quarzstabes, also eine Änderung von Elastizitätsmodul oder Dichte zu erblicken ist. Sie nehmen vorläufig an, daß diese Gangabnahme auf allmähliche Änderung elektrischer Daten der Quarzuhr selbst zurückzuführen ist.

52. Man muß bedenken, daß der Quarzstab infolge seiner Kopplung mit dem Steuersender Schwingungen ausführt, deren Frequenz, wenn auch sehr wenig, so doch meßbar durch den Steuersender beeinflusst wird. Es zeigt sich nun glücklicherweise, daß die Betriebsbedingungen, die sich selbst im Dauerbetrieb einer Uhr am leichtesten ändern könnten, die Spannungen an Anode und Heizfaden, von außerordentlich kleinem

Einfluß auf den Gang sind. Eine Anodenspannungsänderung von 1 V bei 50 V bringt eine Gangänderung um 0,001 bis 0,002 sec hervor. Es bereitet keinerlei Schwierigkeiten, auch ohne dauernde Nachkontrolle, eine solche Spannung auf 0,01 V konstant zu halten. Der Einfluß einer Heizfadenspannungsänderung liegt noch wesentlich unter den angegebenen Zahlen.

Anders steht es mit Änderungen der Röhreneigenschaften und der zwischen dem Gitter und der Anode bzw. der Kathode liegenden Röhrenkapazitäten. Ein Gangeinfluß dieser Größen ist vorhanden. Durch

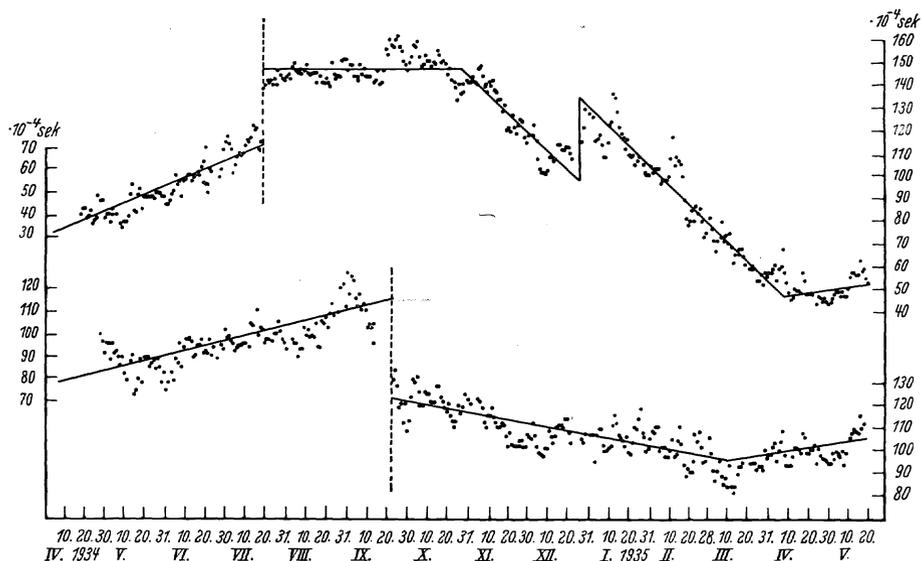


Abb. 31. Verlauf der Gangdifferenz zwischen Quarzuhr II und III (oben) und I und III (unten).

Parallelschaltung von Zusatzkapazitäten kann er verringert werden. Sichergestellt ist, daß die zwischen den Röhrenelektroden liegenden Kapazitäten den oben beschriebenen Einlaufseffekt, d. h. die allmähliche Änderung der täglichen Gangänderung, beeinflussen. Durch das Studium dieser Erscheinungen ist es erfreulicherweise möglich geworden, den Betrag der täglichen Gangänderung erstmalig eingeschalteter Quarzuhren so zu ändern, daß die Änderung des täglichen Ganges zweier Uhren gegeneinander von vornherein klein wird. Diese Maßnahmen laufen also auf eine Verkürzung der Einlaufsdauer einer Quarzuhr hinaus.

53. Im praktischen Zeitdienst der Quarzuhren wirken derartige gleichmäßige Gangänderungen, die überdies sehr klein sind — z. B. ist bei der Quarzuhr III ihr Betrag 0,00002 sec/Tag —, keineswegs hindernd, da sie in den Gangformeln berücksichtigt werden. Mit Hilfe der laufenden Messung der „momentanen“ Gangänderungen erkennt man außerdem stets, wann und in welchem Betrage etwa eine Änderung

der allmählichen Gangänderung eingetreten ist. Abb. 31 zeigt z. B. ein Überwachungsblatt für die temperaturempfindlichen Quarzuhren I und II, deren momentanen Gangdifferenzen gegen die temperaturunempfindliche Quarzuhr III täglich gemessen wurden. Es traten bei den beiden Uhren infolge gestörter Temperaturniveaus¹ Sprünge und Änderungen der täglichen Gangänderungen auf. Die Gangsprünge entsprechen den senkrechten Linien, während der täglichen Gangänderung die Neigung der durch die Meßpunkte gezogenen Ausgleichsgeraden der Abbildung zuzuordnen ist. Da nun die absolute tägliche Gangänderung der Uhr III mit 0,00002 sec/d sehr genau bekannt war, so konnten mit Hilfe dieses Überwachungsblattes auch für die Quarzuhren I und II für Extrapolationszwecke die absoluten Gänge jederzeit genau angegeben werden.

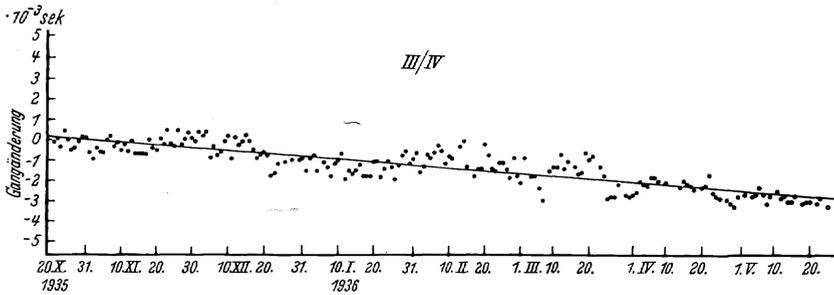


Abb. 32. Verlauf der Gangdifferenz zwischen Quarzuhr III und IV.

Abb. 32 zeigt die Überwachung der Gangdifferenz der beiden temperaturunempfindlichen Quarzuhren III und IV seit Einsatz der Uhr IV in den Zeitdienst der PTR. Wir stellen eine geringe stetige Änderung dieser Gangdifferenz fest, die im Zeitraum von 200 Tagen 0,003 sec, gleich 0,000015 sec/d beträgt. Die Streuung der Punkte um die Ausgleichsgerade stellt keine reelle Gangschwankungen dar, sondern entspricht dem mittleren Meßfehler, der bis Ende März 0,0006 sec betrug und seit dieser Zeit auf 0,0003 sec verkleinert wurde. Man erkennt deutlich die damit eingetretene geringere Streuung der Meßpunkte.

Zeigt also dieser Abschnitt, daß auch bei den Quarzuhren durch den inneren Betrieb bedingte Gangänderungen auftreten, so lehrt er auch andererseits, daß mit Hilfe der Messung der „momentanen“ Gangänderungen die Beträge solcher Änderungen bestimmbar sind. Da die Reichsanstalt vier Quarzuhren von zwei verschiedenen Typen besitzt, so ist dadurch auch Sicherheit dafür getroffen, daß eine etwa vorhandene, auf sämtliche Uhren zu gleicher Zeit wirkende Störung in ihrer gangändernden Wirkung erkannt wird, denn es hat sich gezeigt, daß die beiden verschiedenen Uhrentypen auch verschieden stark auf Beeinflussungen reagieren.

¹ Die Uhren stehen in einem Zimmer, dessen Temperatur jahreszeitlich zwischen 12°C und 28°C schwankt.

54. Die Quarzuhren haben gegenüber den Pendeluhrn noch einen weit größeren Vorteil aufzuweisen. Die Frequenz der Steuerstäbe und somit der Gang der Quarzuhren ist von der Schwerebeschleunigung unabhängig. Änderungen der Schwerkraft machen sich damit nicht gangändernd geltend, es ist daher nur mit solchen Uhren überhaupt möglich, jederzeit den täglichen Gang auf wenige zehntausendstel und tausendstel Sekunden richtig anzugeben. Für genaueste Frequenzmessungen innerhalb kurzer Meßzeiten kommen somit überhaupt nur Quarzuhren in Frage.

Erschütterungen bleiben gleichfalls wirkungslos, da die Steuerstäbe nur eine kleine Masse besitzen und die Bindung, die die Lage des Stabes zwischen den Anregungselektroden bestimmt, starr genug ist. Es bestehen natürlich keinerlei Bedenken dagegen, die Quarzuhren auf erschütterungsfreien, mit Schwingungsdämpfern versehenen Sockeln aufzustellen, um auch hierin noch vorzusorgen.

e) Die Gangleistungen der Quarzuhren.

55. Die Bestimmung des absoluten täglichen Ganges einer Quarzuhr erfolgt durch Anschluß an das Nauener Koinzidenzsignal um 13^h1^m. Der so bestimmte tägliche Gang g_v ist mit dem Fehler des Zeitzeichens behaftet; dieser Fehler wird durch Anbringung der von den Zeitinstituten mitgeteilten Verbesserungen S_z beseitigt. Man erhält dann einen korrigierten täglichen Gang G_v , der sich aus g_v nach folgender Formel berechnet:

$$G_v = g_v + (S_{z,v} - S_{z,v-1}),$$

worin v die Nummer des Tages bedeutet.

Wir haben in Abschnitt 18 ausgeführt, daß die Verbesserung S_z selbst erheblich falsch ist, so daß für die Quarzuhren die Bestimmung eines täglichen Ganges aus täglichen Zeitanschlüssen zu fehlerhafte Gänge ergibt. Es ist zur Verringerung des Einflusses des Fehlers der Verbesserung S_z zweckmäßig, die Messung über ein Zeitintervall von n Tagen auszudehnen, wobei n zur Zeit nicht kleiner als 30 Tage sein soll. Man erhält dann z. B. einen mittleren täglichen Gang \bar{G}

$$\bar{G} = \bar{g}_v + \frac{1}{30} (S_{z,30} - S_{z,0})$$

für ein 30tägiges Zeitintervall, der auf 0,001 bis 0,002 sec richtig ist, wenn man S_z als Mittel aus den Angaben mehrerer Zeitinstitute gebildet hat.

56. Die beiden Quarzuhren I und II sind im Frühjahr 1932, die beiden Uhren III und IV sind im Jahre 1933 in Betrieb genommen worden. Seit dieser Zeit sind an diesen Uhren fortlaufend Bestimmungen der mittleren täglichen Gänge \bar{G} ausgeführt worden. Als Hauptergebnis dieser Messungen darf man, wie in Abschnitt 22 bereits erwähnt, den Ablauf des Ganges nach einer linearen Gangformel der Form

$$g_t = g_0 + \Delta g \cdot t$$

feststellen. Zur Bestimmung des Anfangsganges g_0 und der täglichen Gangänderung Δg ist es nach dem oben Gesagten zweckmäßiger, nicht die täglichen Gänge zu benützen, sondern auf die mittleren Gänge aus

30tägigen Zeitreihenfolgen zurückzugreifen. Wir haben hierfür die Gangformel

$$G = G_0 + \overline{\Delta g} \cdot n,$$

worin G_0 den mittleren täglichen Gang eines Anfangszeitintervalles und n die Zahl der aufeinanderfolgenden Reihenfolgen bedeutet. $\overline{\Delta g}$ ist die Gangänderung von Reihenfolge zu Reihenfolge. Die hohe, durch die Messung der „momentanen“ Gangänderungen kontrollierte innere Gangkonstanz der Quarzuhren erlaubt dann, durch Division mit der Anzahl der zu einer Reihenfolge gehörigen Tage die tägliche Gangänderung Δg von Tag zu Tag anzugeben.

57. Abb. 33 stellt den seit Januar 1933 durch Zeitanschluß gemessenen Verlauf der mittleren täglichen Gänge $\overline{G}_{\text{gem}}$ der Quarzuhren I, II, III

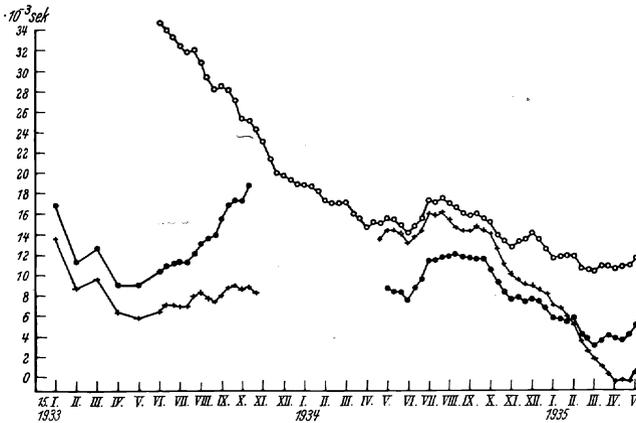


Abb. 33. Gemessene mittlere Gänge \overline{G} der Quarzuhr I •••, II ++++, III ○○○.

dar. Für die Uhren I und II besteht von Oktober 1933 bis Mai 1934 eine Lücke, da in dieser Zeit diese Uhren umgebaut wurden. Die Lücke wird durch die Quarzuhr III überbrückt, so daß für den gesamten Beobachtungszeitraum Zeitbestimmungen vorliegen. Wir wollen uns trotzdem auf eine Diskussion der Ergebnisse von Quarzuhr III seit Beginn ihrer Messungen und von I und II seit Mai 1934 beschränken. Es ergeben sich für die täglichen Gangänderungen Δg folgende Beträge:

- Quarzuhr I: — 0,00002 sec/d vom 1. 5. 1934 bis 20. 9. 1934
 + 0,00002 sec/d vom 20. 9. 1934 bis 10. 3. 1935
 — 0,00001 sec/d ab 10. 3. 1935
- Quarzuhr II: — 0,00004 sec/d vom 1. 5. 1934 bis 20. 7. 1934
 0,00000 sec/d vom 20. 7. 1934 bis 1. II. 1934
 + 0,00008 sec/d vom 1. II. 1934 bis 8. 4. 1935
 — 0,00001 sec/d ab 8. 4. 1935
- Quarzuhr III: — 0,00009 sec/d vom 1. 6. 1933 bis 31. 12. 1933
 — 0,00002 sec/d ab 31. 12. 1933.

Die Quarzuhren I und II hatten nach dieser Tabelle auf Grund äußerer Temperaturstörungen infolge ihrer höheren Temperaturempfindlichkeit also öfters Änderungen der täglichen Gangänderung als die Quarzuhr III aufzuweisen. Die Quarzuhr III ist mithin in dieser Hinsicht den anderen beiden Uhren überlegen. Berücksichtigt man mit Hilfe der Messung der „momentanen“ Gänge jedoch diese Änderungen, so sind auch I und II für Zeitbestimmungen voll geeignet.

Die Änderung der täglichen Gangänderung der Quarzuhr III von $9 \cdot 10^{-5}$ sec auf $2 \cdot 10^{-5}$ sec ist als eine Einlauferscheinung der Quarzuhren zu werten, die regelmäßig bei erstmalig eingeschalteten Uhren zu beobachten ist. Der jetzt von der Uhr III gehaltene Gangänderungsbetrag von $2 \cdot 10^{-5}$ ist sehr klein. Ihm entspricht eine Gangverkleinerung von 0,0073 sec im Jahr. Würde man bei einer Standvorausberechnung diesen Gangänderungsbetrag nicht berücksichtigen, so käme man auf eine Abweichung der von der Quarzuhr angegebenen Zeit gegen die astronomische Zeit um 1,3 sec im Laufe eines Jahres. Das experimentelle Material läßt vorläufig keine andere Deutung zu, als daß die Ursache dieser Abweichung bei der Quarzuhr zu suchen ist. Erst wenn sämtliche Quarzuhren nach genügender Einlaufzeit die gleichen täglichen Gangänderungsbeträge zeigten, könnte die Frage nach einer äußeren Ursache näher erörtert werden.

Über die Quarzuhr IV, die fast 2 Jahre in der Reichsanstalt als Versuchsuhr zum Studium einiger mit dem Einlaufeffekt zusammenhängender Fragen diente und die seit Oktober 1935 auch in den Zeitdienst mit eingesetzt wurde, liegen Veröffentlichungen über absolute Gänge noch nicht vor. Im Einvernehmen mit Dr. ADELBERGER kann von mir jedoch mitgeteilt werden, daß diese Quarzuhr der Quarzuhr III zumindest gleichwertig ist.

58. Mit Hilfe der Δg -Beträge läßt sich für jede Quarzuhr nach der Gangformel der tägliche Gangwert oder die mittleren Gangwerte 30tägiger Gangreihenfolgen berechnen. Nach Abschnitt 22 stellen dann die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Gängen die zufälligen Gangschwankungen dar. Eine solche Berechnung ist von SCHEIBE und ADELBERGER für die Quarzuhren I, II und III durchgeführt worden. Den Verlauf der auf diese Weise ermittelten Gangschwankungen stellt Abb. 34 dar. Die Gangschwankungen liegen für sämtliche drei Uhren in der Größenordnung von einigen tausendstel Sekunden. Aus diesen Beträgen errechnet sich eine mittlere zufällige Schwankung für den Einzelwert des mittleren 30tägigen Ganges der Quarzuhr III im Betrage von $\pm 0,0013$ sec, während sie sich für I und II nur um einige zehntausendstel Sekunden größer ergibt.

Bei dieser Fehlerrechnung wurde vorausgesetzt, daß die aufgetretenen Gangschwankungen allein auf die Quarzuhren zurückzuführen sind. Diese Annahme verträgt sich nicht mit dem nach Abb. 34 deutlichen Befund, daß die Gangschwankungen bis auf wenige zehntausendstel Sekunden zu gleichen Zeiten gleich groß für sämtliche Uhren ausfallen.

Wenn man den Zufall als wirksam ansieht, so müßten im Betrage von etwa $0,0013$ sec auch die einzelnen Uhren zu gleichen Zeiten gegen einander streuen. Dies ist sichtlich nicht der Fall.

Man darf daher mit großer Sicherheit die Ansicht aussprechen, daß der zackentartige Verlauf der Kurve Abb. 34 durch den Anschluß de

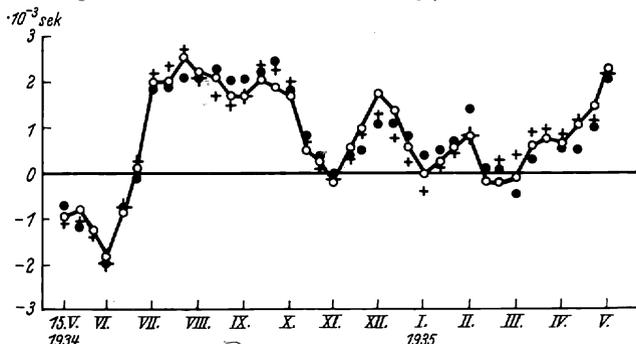


Abb. 34. Verlauf der Differenz zwischen gem. und ber. Gang \bar{G} nach Quarzuhr I ... , II + + + , III o o o

Quarzuhr an die astronomische Tageslänge verursacht wurde. Die um so mehr, als auch eine Erweiterung der Berechnung der Differenzen gem.-ber. Gang rückwärts bis zum Januar 1933 nach Abb. 35 eine:

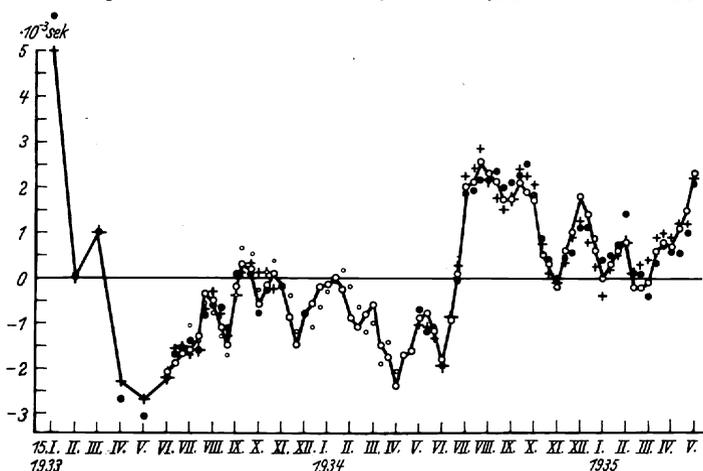


Abb. 35. Verlauf der Differenz zwischen gem. und ber. Gang \bar{G} nach Quarzuhr ... , II + + + , III o o o , IV o o o

gleichen zackentartigen Verlauf mit den gleichen geringen Schwankungen der Quarzuhrn gegeneinander erkennen läßt. Damit entbehrt aber die oben angegebene Zahl von $0,0013$ sec als zufällige Gangschwankung der Realität. Die mittlere zufällige Gangschwankung wird kleiner sein SCHEIBE und ADELBERGER finden denn auch als mittlere zufällige Gangschwankung 30tägiger Reihenfolgen den Betrag von

$$\pm 0,00020 \text{ sec.}$$

Dieser Betrag ist 4,5mal kleiner als der Wert der mittleren zufälligen Gangschwankung einer aus drei Zeitinstituten gebildeten mittleren astronomischen Uhr im Betrage von 0,00090 sec. Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß die Quarzuhr an Gangkonstanz einer mittleren astronomischen Uhr überlegen ist. Da den mittleren Uhren der Zeitinstitute selbst wieder eine größere Anzahl von Pendeluhren zugrunde liegt, so wird gefolgert, daß das Ergebnis für die Quarzuhr im Vergleich zu einer einzelnen Pendeluhr noch günstiger sein muß.

Der Richtigkeit dieser Folgerung wird von N. STOJKO (32) in einer neueren Arbeit widersprochen. Es soll einer anderen Arbeit überlassen bleiben, darauf zu antworten.

59. Nicht so einfach wie für die zufällige Gangschwankung über 30tägige Gänge läßt sich die zufällige *tägliche* Gangschwankung für die Quarzuhren ableiten. Würde man dies über die Zeitanschlüsse tun, so erhielte man infolge großer Schwankungen der Verbesserungen zu große Gangschwankungen. Man bekommt zuverlässige Werte nur mit Hilfe der Messungen der „momentanen“ Gangänderungen. Hieraus und aus der Beurteilung der Beeinflussungsmöglichkeiten der Quarzuhren ergibt sich eindeutig, daß die obere Grenze der täglichen Gangabweichung bei $\pm 0,001$ sec liegt. Die mittlere zufällige tägliche Gangschwankung ist mithin kleiner als 0,001 sec.

Diese obere Grenze der zufälligen täglichen Gangschwankung stellt nicht nur eine „innere“ Ganggenauigkeit der Quarzuhren dar, sondern sie umfaßt die tatsächlich auftretenden Gangschwankungen der Quarzuhren gegen eine absolut konstante Uhr. Die mit Hilfe der „momentanen“ Gangdifferenzen bestimmbare innere zufällige Gangschwankung ergibt sich nach Messungen in der PTR sehr allgemeingültig zu 0,0003 sec, worin der Meßfehler ähnlicher Größenordnung mitenthalten ist. F. PAVEL und W. UHINK (43) finden für zwei im Geodätischen Institut von Potsdam aufgestellte Quarzuhren der Type III durch Zeitbestimmungen eine innere zufällige tägliche Gangschwankung von 0,00076 bis 0,00085 sec, sie bezeichnen diese Werte jedoch selbst als Maximalwerte. Damit können diese Potsdamer Ergebnisse als eine Bestätigung der außerordentlich geringen inneren Gangschwankungen der Quarzuhren aufgefaßt werden.

IV. Die Gangkonstanz der Quarzuhr und die Konstanz der astronomischen Tageslänge.

60. Nach A. SCHEIBE und U. ADELSBERGER (7) ist die Abweichung der berechneten Gänge von den gemessenen Gängen, d. h. der zackenartige Verlauf der Gangdifferenzen der Abb. 34 und 35, nicht auf die Quarzuhren zurückzuführen, sondern der astronomischen Zeitbestimmung der Zeitinstitute zur Last zu legen. Es ist noch nicht geklärt, wieweit diese Schwankungen systematischen Fehlern der Zeitinstitute selbst oder Änderungen der astronomischen Tageslänge zuzuschreiben sind. Sehr

auffällig ist der Ganganstieg von 0,004 sec im Juni 1934, der bis auf wenige zehntausendstel Sekunden von den verschiedenen gebauten Quarzuhren I, II, III gleich groß angezeigt wird. Eine kritische Besprechung dieses Ergebnisses lehrt, daß mit höchster Wahrscheinlichkeit diese Gangverschiebung nicht den Quarzuhren, sondern dem astronomischen Zeitmaß, d. h. der astronomischen Tageslänge, zukommt.

Für die Richtigkeit dieser Folgerung bürgt nicht nur die Tatsache, daß verschieden gebaute Uhren der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt das gleiche Ergebnis zeitigen, sondern auch die Bestätigung dieses Ergebnisses durch die gleichzeitigen Messungen von F. PAVEL und W. UHINK (43) an den beiden Quarzuhren des Geodätischen Institutes in Potsdam. Diese Quarzuhren sind nach den Modellen und unter Mitwirkung der Reichsanstalt gebaut. Die Gänge dieser Quarzuhren sind durch Anschluß an Zeitsterne seitens dieses Institutes bestimmt worden.

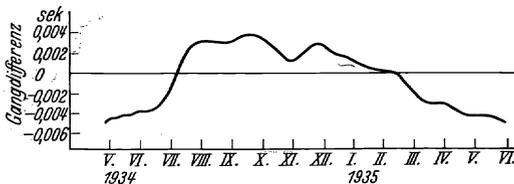


Abb. 36. Differenz zwischen gem. und ber. Gang der Quarzuhren des Geodätischen Instituts, Potsdam.

Bildet man aus diesen beiden Quarzuhren eine gemeinsame mittlere Quarzuhr und berechnet man in gleicher Weise wie oben die Differenz gemessener Gang — berechneter Gang, so erhält man einen Verlauf der Gangdifferenzen

gemäß Abb. 36. Vergleicht man Abb. 36 und 34 miteinander, so erkennt man weitgehende Übereinstimmung im Verlauf der Kurvenzüge. Durch den ausgeglicheneren Verlauf der Abb. 36 darf man sich nicht stören lassen. Deutlich erkennt man auch nach den Potsdamer Quarzuhren den steilen Anstieg im Juni 1934 und die Einbuchtung im Oktober/November/Dezember. Ab März 1935 besteht keine Übereinstimmung zwischen beiden Abbildungen mehr; der Grund hiervon dürfte in der Schwierigkeit zu suchen sein, den über lange Zeiten geltenden Akzelerationsbetrag der Gangformel richtig zu bestimmen. Durch eine geringe Änderung dieses Betrages können z. B. bei völliger Beibehaltung des äußeren Kurvenverlaufes die für die Quarzuhren der PTR berechneten Gangdifferenzen mit zunehmender Beobachtungszeit allmählich ins Negative übergeführt werden; womit das Ende des Kurvenverlaufes der Abb. 34 dem der Abb. 35 besser angeglichen wird.

An der Wirklichkeit des gemessenen Effektes ist also nicht zu zweifeln. Die neuesten Messungen von A. SCHEIBE und U. ADELBERGER (12) zeigen außerdem, daß die Änderungen der astronomischen Tageslänge anscheinend periodisch erfolgen. Auch im Juni 1935 erfolgte ein etwa 0,004 sec betragender Ganganstieg. Die Differenzkurve zeigt den gleichen zackartigen Verlauf, den auch das Jahr 1934 aufwies. Eine graphische Ausgleichung der Gänge der Quarzuhr III über das Jahr 1934 und 1935 ergibt für beide Jahre einen Differenzverlauf nach Abb. 37. Die Quarz-

uhren I und II und, soweit eingesetzt, auch Quarzuhr IV zeigen ein gleiches Ergebnis. [Die Gesamtausgleichung über die beiden Jahre ergibt gegenüber der Ausgleichung über 1934 allein eine etwas andere tägliche Gangänderung (Akzeleration) Δg für die Gangformel, infolgedessen werden, wie oben angedeutet, die Gangdifferenzen um die Wende 1934/1935 negativer.] Die Messungen des Jahres 1935 bringen mithin eine Bestätigung des Ergebnisses vom Jahre 1934.

61. Die Deutung des über die Gänge der Quarzuhren vorhandenen Meßmaterials ergibt zweifelsohne, daß die Quarzuhren an Gleichmäßigkeit der von ihnen angegebenen Tageslänge der durch die Zeitinstitute übermittelten astronomischen Tageslänge überlegen sind. Man kann sich denken, daß die kleineren Schwankungen der Abb. 34, 35, 37 durch systematische Fehler bei der Zeitabnahme von den Zeitsternen oder bei der Zeitbewahrung seitens der Zeitinstitute selbst verursacht werden, man kann sich dies aber kaum bezüglich der großen Junisprünge vorstellen. Die Ursache hierfür muß bei dem astronomischen Zeitmaß selbst zu suchen sein.

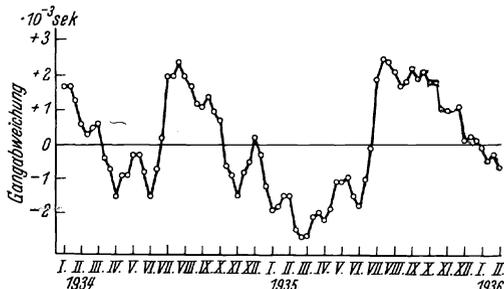


Abb. 37. Verlauf der Differenz zwischen gem. und ber. Gang \bar{G} der Quarzuhr III.

Sucht man die Ursache bei dem astronomischen Zeitmaß, also der Erde in Verbindung mit den die Stundenskala markierenden Zeitsternen, so wäre zu vermuten, daß sich entweder systematische Fehler in den Ortsbestimmungen der Zeitsterne vorfinden, die besonders im Juni eine Gangänderung der Erde vortäuschen, oder daß die Erde in ihrer Drehgeschwindigkeit selbst schwankt. Die erste Annahme hat zur Voraussetzung, daß die für die Gangbestimmung der Quarzuhren herangezogenen Zeitinstitute in völlig gleicher Weise in den Monaten April/Mai/Juni andere Zeitsterne als in den Monaten Juli/August/September benutzen. Da bis zur Niederschrift dieser Arbeit jedoch von astronomischer Seite in dieser Richtung zu den Ergebnissen nicht Stellung genommen wurde, so scheint für die Richtigkeit dieser Annahme keine große Wahrscheinlichkeit zu bestehen.

Anders ist es hinsichtlich der Annahme, daß die Erde in ihrer Drehgeschwindigkeit selbst schwankt, da auf Grund von Abweichungen der tatsächlich beobachteten Längen des Mondes von den nach der reinen Gravitationstheorie errechneten, eine Schwankung der Drehgeschwindigkeit der Erde zu vermuten ist. B. MEYERMANN (44) untersucht diese Ergebnisse bezüglich der Längen des Mondes und der Planeten ausführlich und kommt zu dem Schluß: „daß als sicher angenommen werden darf, daß die Drehgeschwindigkeit der Erde unregelmäßigen

Schwankungen unterworfen ist. Dabei kann der jährliche Gang der Erde (die Worte Gang und Stand in dem bei Uhren üblichen Sinn gebraucht) bis über $1 \text{ sec} +$ oder $-$ sein und der Stand der Erde kann Werte von $\pm 30 \text{ sec}$ (vielleicht auch viel mehr) erreichen“.

Es ist natürlich unmöglich, bereits jetzt aus der Aufzeichnung der Schwankung der astronomischen Tageslänge mittels der Quarzuhren weitergehende Schlüsse ziehen zu wollen, als die, daß infolge der überlegenen Gangkonstanz dieser Uhren die Überwachung der Gleichförmigkeit der Erddrehung möglich ist.

Zusammenfassung.

62. Genaueste Zeitmessung ist Grundlage und Voraussetzung vieler wichtiger physikalischer Präzisionsmessungen, von denen als ein Beispiel die hochfrequenten Frequenzmessungen genannt sein mögen. In dieser Arbeit wurde daher zusammenfassend das experimentelle Werk einer größeren Anzahl von Forschern gesichtet, die sich mit der Zeitübertragung von den Zeitsternen, der Zeitbewahrung in den irdischen Zeitmessern und der Neuentwicklung der Zeitmesser, seien es Pendeluhren oder seien es Quarzuhren, beschäftigen.

Als kosmisches Zeitmaß dient die durch eine einmalige Umdrehung des Erdkörpers um seine Achse gegebene astronomische Tageslänge. Die Abnahme eines Zeitpunktes von diesem Zeitmaß ist zur Zeit nicht genauer als zu etwa $\pm 0,02 \text{ sec}$ möglich. Diese Genauigkeit ist geringer als sie in der Feststellung von Zeitpunkten mittels bester astronomischer Pendeluhren bereits jetzt erreichbar ist. Eine Erhöhung der Genauigkeit der Zeitabnahme zur Sicherung größerer Zeitmeßgenauigkeit ist daher Wunsch und Forderung. Bis zu ihrer Erfüllung ist die Verringerung des Einflusses dieser Meßgenauigkeit auf den täglichen Gang einer Uhr und damit auf alle mit dieser Uhr vorgenommenen physikalischen Messungen nur durch Ausdehnung der Meßzeit über lange Zeiträume möglich.

Die Untersuchungen von RIEFLER, SHORTT und SCHULER haben daher das Ziel, Pendeluhren zu entwickeln, die durch große Gangkonstanz die Überbrückung langer Zeiträume ermöglichen sollen. Die Beeinflussungsmöglichkeiten des Ganges und die Mittel der einzelnen Uhrenkonstruktionen zu ihrer Beseitigung werden besprochen. Die SHORTT-Uhr dürfte die zur Zeit leistungsfähigste Pendeluhr sein.

Neben diesen Pendeluhren ist in den letzten Jahren aus den Bedürfnissen nach einem hochwertigen Zeitmesser besonders für sehr kurze Meßzeiten die Quarzuhr entwickelt worden. Eine ausführliche Besprechung der technischen Einrichtungen und der Meßergebnisse der Quarzuhren nach SCHEIBE und ADELBERGER ergibt, daß diese an Gleichförmigkeit des Ganges der Crystal Clock MARRISONS und den astronomischen Pendeluhren über kurze, lange und sehr lange Zeiten überlegen sind. Schwankungen mittlerer 30tägiger Gänge, die von vier Quarzuhren übereinstimmend angezeigt werden, können mit größter Wahrscheinlichkeit nu

auf systematische Fehler der Zeitinstitute oder Ungleichmäßigkeiten in der Drehgeschwindigkeiten der Erde zurückgeführt werden.

Literaturverzeichnis.

1. Berliner Astronomisches Jahrbuch für 1936, herausgeg. vom Astronomischen Rechen-Institut Berlin.
2. Arch. dtsch. Seewarte **54**, H. 5 (1936).
3. SCHEIBE, A. u. U. ADELSBERGER: Z. Hochfrequenztechn. u. El. Ak. **43**, 37 (1934).
4. SCHÜTTE, K.: Astronom. Nachr. **254**, 251 (1934).
5. FREIESLEBEN, H. C. u. F. LANGE: Ann. Hydrogr. Berl. **64**, 60 (1936).
6. STOYKO, N.: Sur la mesure du temps et les problèmes, qui s'y rattachent, p. 19. Paris 1931.
7. SCHEIBE, A. u. U. ADELSBERGER: Physik. Z. **37**, 185 (1936).
8. REPSOLD, A.: Astronom. Nachr. **246**, 231 (1932).
9. SCHÜTTE, K.: Astronom. Nachr. **247**, 173 (1932).
10. Bull. Horaire **5**, 268 (1935).
11. STOYKO, N.: Ann. franç. Chronom. **4**, 221 (1934).
12. SCHEIBE, A. u. U. ADELSBERGER: Physik. Z. **37**, 415 (1936).
13. — — Ann. Physik **18**, 1 (1933).
14. GÖPEL, F. u. W. KEIL: ATM. J. **151**, 1, 2 (1932).
15. SCHULER, M.: Physik. Z. **30**, 884 (1929). — Z. techn. Physik **10**, 392 (1929); **12**, 678 (1931).
16. JACKSON, J. and W. BOWYER: Monthly not. **88**, 465 (1928).
17. — — Monthly not. **90**, 268 (1930).
18. SCHULER, M.: Schriftreihe Ges. Zeitmeßkde u. Uhrentechn. **6**, 95 (1935).
19. GENGLER, G. TH.: Astronom. Nachr. **247**, 185 (1932).
20. REPSOLD, A.: Astronom. Nachr. **247**, 301 (1932).
21. SCHMERWITZ, G.: Z. Instrumentenkde **52**, 1 (1932).
22. GEBELEIN, H.: Z. Geophysik **8**, 272 (1932).
23. GRÄFE, H.: Z. Geophysik **11**, 144 (1935).
24. FERRIÉ et JOUAUST: C. r. Acad. Sci. Paris **184**, 56 (1927).
25. LOOMIS, A. L. and W. A. MARRISON: J. amer. Inst. electr. Engr. **51**, 542 (1932).
26. GEBELEIN, H.: Astronom. Nachr. **248**, 33 (1933).
27. RIECKMANN, E.: Physik. Z. **34**, 841 (1933).
28. TOMASCHEK, R.: Erg. exakt. Naturwiss. **12**, 36 (1933).
29. LOOMIS, A. L.: Monthly not. **91**, 569 (1931).
30. BROWN, E. W. and D. BROUWER: Monthly not. **91**, 575 (1931).
31. TREUSEIN, E. u. H. C. FREIESLEBEN: Astronom. Nachr. **242**, 233 (1931).
32. Bull. Horaire **6**, 25 (1936).
33. CADY, W. G.: Proc. Inst. Radio Engr. **10**, 88 (1922).
34. CURIE, J. et P.: C. r. Acad. Sci. Paris **91**, 294 (1880).
35. GIEBE, E. u. A. SCHEIBE: Z. Physik **46**, 607 (1928). — Z. Hochfrequenztechn. u. El. Ak. **41**, 83 (1933).
36. PIERCE, G. W.: Proc. amer. Acad. Arts. a. Sci. **60**, 271 (1925).
37. MARRISON, W. A.: Proc. Inst. Radio Engr. **17**, 1103 (1929).
38. LACK, F. R.: Proc. Inst. Radio Engr. **17**, 1123 (1929).
39. GIEBE, E. u. A. SCHEIBE: Elektr. Nachr.-Techn. **5**, 65 (1928).
40. McILWRAITH: Nat. Res. Counc. **29** (1931).
41. ADELSBERGER, U.: Elektr. Nachr.-Techn. **12**, 83 (1935).
42. SCHEIBE, A. u. U. ADELSBERGER: Physik. Z. **33**, 835 (1932).
43. PAVEL, F. u. W. UHINK: Astronom. Nachr. **257**, 365 (1935).
44. MEYERMANN, B.: Erg. exakt. Naturwiss. **7**, 92 (1928).

Bodenschwingungen.

Von G. ANGENHEISTER, Göttingen.

Mit 47 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	310
I. Instrumente	312
1. Anregung der Bodenschwingungen	312
2. Erschütterungsmesser	314
3. Eichung derselben	317
4. Wirkungsweise derselben	320
II. Physikalische Natur der Raumwellen	325
1. Longitudinale und transversale Raumwellen	326
2. Beobachtungen an Raumwellen	327
III. Ausbreitung der Raumwellen im geschichteten Untergrund, Aufschlußmethoden	332
1. Fernbeben	332
2. Nahbeben und Fernsprengungen	333
3. Nahsprengungen	336
IV. Physikalische Natur und Ausbreitung der Oberflächenwellen	340
1. Theoretische Untersuchungen	340
2. Beobachtungen an Erdbeben	343
3. Beobachtungen bei Sprengungen	344
4. Freie Schichtschwingungen	345
V. Sinusförmig erregte Bodenschwingungen	349
1. Die Überlagerung von Wellenzügen	349
2. Beobachtungen an stationären Bodenschwingungen	352
3. Beobachtungen an nichtstationären Bodenschwingungen	358
4. Praktische Anwendungen	360

Einleitung.

Die zerstörende Wirkung der Erdbeben auf Boden und Gebäude lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Bodenschwingungen. Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen derselben befaßten sich daher mit den Erdbebenwellen. Zu ihrer Aufzeichnung wurden die ersten Erschütterungsmesser gebaut und mit ihnen der Zusammenhang zwischen der Schwingweite, der auftretenden Beschleunigung und der zerstörenden Wirkung an Gebäuden untersucht. Aus diesen Aufzeichnungen (Seismogrammen) erkannte man bald, daß bei einem Erdbebenstoß verschiedene Arten von Bewegungen nacheinander am Beobachtungsort ankommen. Die physikalische Natur dieser Wellenarten, der Raum- und Oberflächenwellen, konnte ermittelt und ihre Geschwindigkeiten gemessen werden. Ein anderer Teil der Forschung untersuchte den Ausbreitungsvorgang dieser Wellen, der direkten, reflektierten, gebrochenen und gebeugten, und folgte dem Weg der Wellen in die Tiefen des Untergrundes, bei den

Großbeben bis zum Erdmittelpunkt, und ermittelte die Änderung der Laufgeschwindigkeiten der Raumwellen als Funktion der Tiefe. Man fand eine kontinuierliche und eine sprungweise Änderung. Besonders aus letzterer ergab sich die Schichtung des Untergrundes; zuerst der Aufbau des Erdinnern aus Kern und Schalen, die Großstruktur der Erde als Ganzes; danach die Feinstruktur der äußersten Erdschale an der Hand der Nahbebenuntersuchungen. Der Aufbau erwies sich unter Kontinenten und Ozeanböden verschieden und in den verschiedenen Teilen der Kontinente, unter Gebirgen und Flachländern, weiter gegliedert. Hierbei konnten auch die Oberflächenwellen als Hilfsmittel gebraucht werden. Die Erdbebenwellen durchstrahlen den Erdkörper und machen seinen Aufbau erkennbar.

An dieser Aufgabe entwickelten sich Instrumente und Methoden. Mit dieser Erkenntnis und mit diesen Hilfsmitteln ausgerüstet, lag es nahe, nun experimentell die Feinstruktur der allerobersten, der geologischen, wirtschaftlich wichtigen Schichten zu untersuchen. Statt der natürlichen Erdbeben wurden künstliche Erdbeben, Sprengstöße, beobachtet (Stoß- oder Sprengseismik). Der Boden erwies sich elastisch sehr inhomogen, und es gelang, die Tiefe und Lage der verschiedenen Schichten mit Hilfe der Brechung und Reflexion der longitudinalen Raumwellen zu erfassen, und zwar mit der für bergbauliche Aufgaben erforderlichen Genauigkeit.

Bei den Großbeben kann man den Laufstrahlen auf 20000 km Entfernung und bis in mehrere tausend Kilometer Tiefe folgen. So groß ist die ausgestrahlte Energie. Bei den schwächeren „Nahbeben“ werden Entfernungen von 1000 km erreicht und Tiefen bis zu 100 km erschlossen; bei Sprengungen je nach der Sprengmenge (Tonnen Dynamit) bis 100 km Entfernung und 10—20 km Tiefe; für bergbauliche Fragen genügen durchweg seismische Aufzeichnungen bis zu 10 km Entfernung, wobei Tiefen bis 3 km erreicht werden können. Die Schichten geringerer Dicke, von der Oberfläche bis zu einigen Zehnern von Metern Tiefe sind wichtig für bautechnische Fragen. Zu ihrer Untersuchung genügen verhältnismäßig geringe Kräfte. Hier kann daher eine schwingungsförmige Anregung verwendet werden, die durch besondere Schwingmaschinen dem Boden aufgezungen wird (Schwingseismik).

Als letzte Aufgabe bietet sich uns die Untersuchung der Mitschwingvorgänge in den Gebäuden, die durch Bodenschwingungen, Erdbeben, Sprengungen, Industrie- und Verkehrserschütterungen erregt werden. Beim Anwachsen des Verkehrs und der maschinellen Betriebe ist ein Schutz gegen Lärm und Erschütterung eine lebenswichtige Frage geworden.

In folgendem soll nun der heutige Stand der Erforschung der Bodenschwingungen dargestellt werden, besonders derjenigen, die zu bergbaulichen und bautechnischen Zwecken durch Sprengstoß und Schwingmaschinen erregt werden.

Es ist indessen zum vollen Verständnis des augenblicklichen Standes unserer Kenntnis hiervon erforderlich, daß auf die Ergebnisse der Erdbebenforschung eingegangen wird. Die Natur bietet uns in den Erdbeben ein Experiment allergrößten Maßstabes, an denen sich manche Einzelheiten der Wellenausbreitung viel genauer untersuchen lassen als an Modellversuchen oder Sprengungen. Der größte Teil unserer Kenntnis von der physikalischen Natur der Bodenschwingungen und ihrer Ausbreitung verdanken wir der Beobachtung der Erdbebenwellen.

Die Aufschlußmethoden der Erdbebenforschung benutzen die Raumwellen, die direkten, gebrochenen, reflektierten, und auch die Oberflächenwellen. Im ersteren folgt ihr die Sprengseismik. Erst in den letzten Jahren gelang es auch die Oberflächenwellen des geschichteten Untergrundes in der Spreng-, besonders aber in der Schwingseismik nutzbar zu machen. In der letzteren konnten dabei Überlagerungen von Wellenzügen verschiedener Wellenlänge beobachtet werden, die zur Bildung von Interferenzen und Schwebungen führten. Aus diesen ließen sich die Geschwindigkeiten und Dicken der Schichten berechnen. Diese Überlagerungen müssen auch bei Erdbeben und Sprengungen auftreten, wenn durch den Stoß schwach gedämpfte Eigenschwingungen im Boden erregt werden und diese in zwei Schichten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zum Beobachtungsort laufen. Tatsächlich sind Anzeichen für solche Vorgänge in Erdbeben- und Sprengaufzeichnungen vorhanden, die jetzt gedeutet werden können. So findet eine gegenseitige Ergänzung der drei verschiedenen Arbeitsgebiete, der Erdbeben-, Spreng- und Schwingseismik, statt. Darum wird auch hier der Versuch gemacht, sie gemeinsam zu behandeln.

Die Untersuchung der künstlich erregten Bodenschwingungen hat neue Anforderungen an die seismischen Instrumente gestellt. Es ist daher nötig, auf die neuesten Ergebnisse über Bau- und Wirkungsweise der Erschütterungsmesser einzugehen.

I. Instrumente.

1. Die Anregung der Bodenschwingungen.

Der Untergrund ist dauernd in Bewegung. Diese Bodenschwingungen können durch Erdbeben, Brandung, Frost und Wind, durch Sprengungen, Maschinen und Verkehr angeregt werden. Tektonische Erdbeben sind Schollenverlagerungen beim Bruch der Gesteine in den obersten 50 km und ferner noch ungeklärte Vorgänge in größeren Tiefen (bis zu 300 km und mehr). Ihre Energie ist sehr verschieden bis zu etwa 10^{25} erg. Dem würde die Senkung einer Scholle von $100 \times 100 \times 10$ km um 1^m entsprechen. Das sind Werte, die den tatsächlichen Vorgängen einigermaßen entsprechen. Beim Stoß der Schollenverlagerung entstehen Schwingungen des Untergrundes. Diese Bodenwellen können aufgezeichnet werden. Noch in 10000 km Entfernung kann der Boden bei einem großen Erdbeben einige Minuten lang in einer Periode von etwa 20^{sec} um mehrere Millimeter hin- und herschwingen.

Die Brandungsbewegung kann Schollen von vielen tausend Quadratkilometern so stark in Bewegung setzen, daß in Entfernungen von 300 km von der Küste die Bewegung noch mehrere μ (tausendstel Millimeter) beträgt. Frost und Wind wirken auf weit engeren Raum.

Künstliche Anregung kann man stoßförmig durch Sprengschüsse und sinusförmig durch Maschinen erzielen. Bei Sprengungen verwendet man je nach den Zwecken Gramme bis Tonnen Dynamit. Für die Wirksamkeit entscheidend ist die Art der Verdämmung der Ladung. In Basaltbrüchen verwendet man Dynamitmengen bis 5 Tonnen, eingeschlossen in 10 m tiefe Kammern. Die Erschütterungswellen haben dann in der Entfernung von 100 km noch Schwingweiten von etwa 1μ . Bei seismischen Sprengungen zu Aufschlußarbeiten sind je nach der Aufgabe Dynamitmengen von Grammen

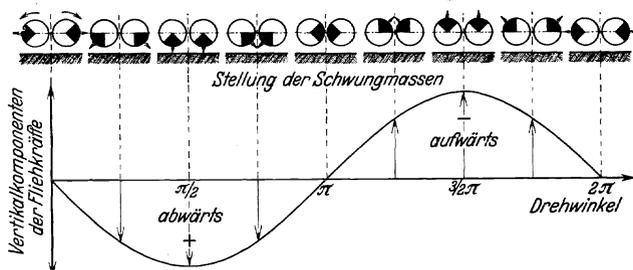


Abb. 1. Schema der Schwingmassenbewegung und Größe der Vertikalkräfte während der Umdrehung der Schwingmassenwelle. (Nach HERTWIG, FRÜH und LORENZ.)

bis 1 Zentner erforderlich. Bei guter Verdämmung eines Zentners in Bohrlöchern von etwa 10 m Tiefe erreicht man in 5 km noch Amplituden von mehreren μ . Hierbei werden die oberflächlichen Schichten nur wenig angeregt. Sollen gerade diese bewegt werden, so muß die Sprengladung näher der Oberfläche gelagert werden. Besonders im Grundwasser gelagerte Sprengmengen zeigen große Wirkung. Der Sprengmoment wird durch ein Kabel oder einen Sender auf ein Relais am Beobachtungsort übertragen.

Zur Anregung harmonischer Bodenschwingungen sind besondere Maschinen gebaut, Schwinger. Der Boden soll an einem Ort durch periodisch wirkende Kräfte belastet und dadurch in erzwungene Schwingungen versetzt werden. Ein solcher Schwinger wurde nach Angaben der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik von der Firma Losenhausen in Düsseldorf gebaut unter Anlehnung an die von dieser Firma für die Brückenprüfungen der Reichseisenbahn gelieferten Schwingmaschinen (1). Die Wirkungsweise ist folgende (Abb. 1):

Parallel zueinander liegen zwei gegenläufig rotierende Wellen, die zwei exzentrische Schwungmassen tragen. Die beiden waagerechten Komponenten der Fliehkräfte heben sich in jedem Augenblick auf. Die Summe der lotrechten Komponenten durchläuft im Verlauf einer halben Umdrehung sinusförmig alle Werte zwischen einem abwärts und einem aufwärts gerichteten Höchstwert, wie die Abbildung zeigt.

Diese periodisch wirkenden Kräfte steigen proportional dem Quadrat der Umdrehungszahl der Maschinen.

Der benutzte Schwinger besitzt vier kreuzförmig gelagerte Wellen mit gemeinsamem Kegelradgetriebe. Die vier Schwungmassen wiegen

zusammen 30,4 kg. Der Abstand ihres Schwerpunktes von der Wellenachse ist von 0—72,5 mm einstellbar. Die Fliehkräfte können dadurch geändert werden, z. B. für 6 Hertz zwischen 33 und 319 kg; für 14 Hertz von 180—1738 kg. Die praktisch zulässige Höchstbelastung beträgt 1200 kg, die höchste benutzte Frequenz etwa 40 Hertz.

Eine später gebaute Schwingmaschine besitzt 2 parallele Wellen, die durch ein Zahnradgetriebe synchronisiert sind. Die benutzbaren Frequenzen sind 3—65 Hz, die größte zulässige Fliehkraft 2000 kg.

Um ein Abheben des Schwingers vom Boden zu verhindern, muß sein Gewicht größer sein als die höchste jeweils erreichte Fliehkraft. Dies wird durch Belastung der Maschine mit Zusatzgewichten erreicht.

Der Antrieb des Schwingers erfolgt durch Nebenschluß-Gleichstrommotor von 1 PS für 3000 Umdrehungen pro Minute. Als Stromquelle dienen drei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren-Batterien von 60 Zellen und 48 Amperestunden Ladekapazität.

Ein auf dem Schwinger festgeschraubter GEIGERScher Vibrograph schreibt die Lotrechtkomponente der dort herrschenden Schwingungsausschläge auf, die sich im allgemeinen als rein sinusförmige Kurve erwiesen.

Bei einer bestimmten Phase jeder Umdrehung der Maschine wird durch Induktion ein Stromstoß erzeugt. Dadurch kann ein elektrisches Signal durch ein Kabel auf ein Relais übertragen und aufgezeichnet werden.

2. Erschütterungsmesser (Seismometer).

Erschütterungsmesser sind gedämpfte Pendel. Ihre träge (stationäre) Masse besitzt eine lose Federkoppelung mit dem Boden. Sie schreiben daher die Bewegung des Bodens mit einer Phasenverzögerung und einer Verzerrung auf, die von der Dämpfung und dem Verhältnis κ der erzwingenden Frequenz n und der Eigenfrequenz n_0 abhängt. $\kappa = \frac{n}{n_0}$.

Wichtig ist besonders die Aufzeichnung folgender Bodenbewegungen: stationäre Sinuswellen, Einschwingvorgänge bei plötzlich beginnenden Sinuswellen, beim Anschwellvorgang und bei Stößen.

Je nachdem der Ausschlag des Erschütterungsmessers der Amplitude der Bodenschwingung, ihrer Geschwindigkeit oder Beschleunigung proportional ist, kann man Ausschlagmesser (hier Schwingungsmesser genannt), Geschwindigkeits- oder Beschleunigungsmesser unterscheiden. Hat das System Masse—Feder eine niedrigere Eigenfrequenz verglichen mit der Bodenfrequenz, die aufgenommen werden soll, so ist die Relativbewegung zwischen Boden und träger Masse ein Maß für die Bodenverrückung. Es ist dann ein Schwingungsmesser. Liegt die Eigenfrequenz des Instrumental höher als die der Bodenschwingung, so ist der Ausschlag proportional der Beschleunigung der Bodenschwingung (Beschleunigungsmesser). Ist die Masse eines Schwingungsmessers starr verbunden mit einer Spule, die sich gegen einen Magneten bewegt (oder umgekehrt),

so wird eine der Geschwindigkeit proportionale Wechselfpannung erzeugt, die durch einen frequenzunabhängigen Verstärker wiedergegeben werden kann. Dies System ist ein Geschwindigkeitsmesser.

Abb. 2 zeigt [nach ERWIN MEYER und WALTER BÖHM (2)] ein Universalinstrument zur Aufzeichnung von Gebäudeerschütterungen, das sowohl als Schwingungs-, Beschleunigungs- und Geschwindigkeitsmesser für Waagerechtbewegung gebraucht werden kann. Die träge Masse m , ein Dauertopfmagnet, ist um O drehbar und erhält durch die Feder F eine sehr tiefe Eigenfrequenz. Das System ist durch Verlegung des Schwerpunktes oberhalb der Drehachse astatiert. Die Eigenfrequenz beträgt 1 Hertz. Die Dämpfung der Eigenfrequenz wird durch ein Schwammgummilager erreicht, das an der Achse angreift und dabei auf Schub beansprucht wird (Werkstoffdämpfung). Die Spule Sp , die in das Feld des Magneten eintaucht, ist mit der Grundplatte und dadurch mit dem Boden starr verbunden. Die Induktionsspule (6000 Ohm) liegt am Eingang eines dreistufigen Verstärkers mit Widerstandskapazitätskoppelung. Von 3 Hertz an ist die Verstärkung frequenzunabhängig. Wird die Ausgangsspannung mit einem quadratisch arbeitenden Ventilvoltmeter unmittelbar gemessen, so ist das System ein Geschwindigkeitsmesser; wird sie über ein differenzierendes bzw. integrierendes Filter geleitet, so ist es ein Beschleunigungs- bzw. Schwingungsmesser. Das Instrument wurde auf einem horizontal beweglichen Schütteltisch geeicht und als recht brauchbar befunden.

Für die Untersuchungen der Bodenschwingungen, die durch die Schwingmaschine künstlich erregt werden, sind im Geophysikalischen Institut in Göttingen besondere sehr starre, leicht transportable elektrische Waagrecht- und Lotrechterschütterungsmesser gebaut worden. Die Masse, ein Hufeisendauermagnet, bewegt sich gegen einen festen mit der Grundplatte starr verbundenen Anker, der den Eisenkern einer Induktionsspule bildet. Die Induktionsströme wurden durch ein mehrere hundert Meter langes Kabel auf ein ortsfestes Drehspulgalvanometer übertragen. Die Instrumente konnten in wenigen Sekunden aufgestellt und 30–60 Stationen in einer Stunde vermessen werden.

Ein brauchbares Aufnahmegerät soll nur eine einzige Eigenschwingung besitzen (2a). Diese muß durch eine ausreichende Dämpfung abgedämpft werden. Ältere Geräte zeigten unerwünschte ungedämpfte hohe Eigenfrequenzen einzelner Bauteile, wie Übertragungshebel, Gelenkfedern, Schreibnadeln. Je höher die aufzunehmende Bodenfrequenz ist, desto eher werden sie durchweg angeregt. Bei der Aufnahme niederfrequenter Erdbebenwellen ($n = 1$ bis 0,02 Hertz) sind diese unerwünschten Eigenfrequenzen seltener schädlich.

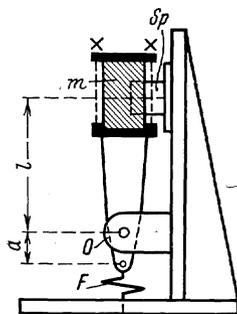


Abb. 2. Konstruktions-
schema des Horizontal-
schwingungsmessers. (Nach
MEYER und BÖHM.)

Im Geophysikalischen Institut in Göttingen wurden neue tragbare Waagrecht- und Lotrechterschütterungsmesser gebaut, die nur ein Federpaar als Drehachse enthalten (Abb. 3 und 4). Diese Blattfedern sind sehr kurz gefaßt. Sie werden nur in Länge von wenigen Zehntelmillimeter auf Biegung beansprucht. Dadurch werden Verkantungen und Oberschwingungen in den Federn vermieden. Bei den Waagrechterschütterungsmessern liefern diese Federn die Richtkraft. Bei dem Lotrechterschütterungsmesser kann diese auch durch eine Spiralfeder bestimmt werden. Zur Abdämpfung der Eigenperiode dient eine Luftdämpfung. Ein Kolben bewegt sich in einer enganschließenden Büchse. Die vordere und hintere Kammer ist durch einen

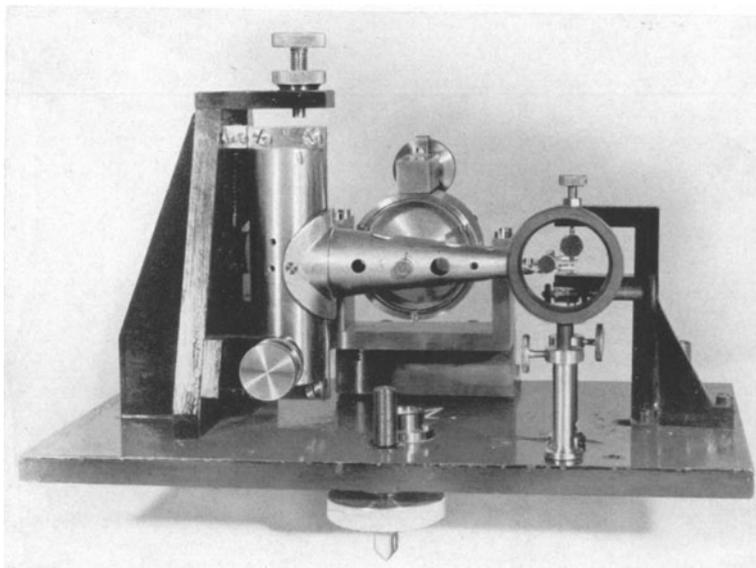


Abb. 3. Horizontalerschütterungsmesser. (Nach ANGENHEISTER.)

Luftkanal verbunden, der mehr oder weniger geschlossen werden kann. Dadurch läßt sich die Luftdämpfung nach Bedarf bis zur Aperiodizität einstellen. Alle Übertragungsteile sind hinreichend starr gebaut. Die Relativbewegung der Masse wird auf eine in Achathütchen gelagerte Achse übertragen, die einen Spiegel trägt. Hierzu ist an der Masse ein Aluminiumhohlkegel angebracht, der in einen halbkreisförmigen Rahmen endet. Im Rahmen ist ein 0,015 mm dicker Metall- oder Kokonfaden gespannt, der einmal um die Spiegelachse geschlungen ist. Dem beweglichen Spiegel steht ein fester Hilfsspiegel gegenüber. Der Lichtweg geht von der Lampe zum beweglichen Spiegel, von dort zum Hilfsspiegel und wieder zurück zum beweglichen Spiegel. Durch diese doppelte Reflexion am beweglichen Spiegel wird der Ausschlag verdoppelt. Die Hebelvergrößerung dieses Systems beträgt ohne Hilfsspiegel bei 1 m Abstand Lampe—Spiegel und 1 mm Durchmesser der Spiegelachse 20—30000. Durch Auswechseln der Spiegelachse kann die Vergrößerung verändert werden. Die Eigenfrequenz kann durch Auswahl der Federn zwischen 4 und 40 Hertz eingestellt werden.

Zu besonderen Untersuchungen sehr niederfrequenter Bodenbewegungen wurden in Göttingen außerdem tragbare Waagrechterschütterungsmesser

(Horizontalpendel) gebaut, deren Eigenfrequenz zwischen 3 und 0,12 Hertz eingestellt werden kann. Ihre Hebelvergrößerung beträgt ohne Hilfsspiegel bei 1 m Spiegelabstand 5000.

3. Eichung der Erschütterungsmesser.

Zur Ableitung der Bodenbewegung aus den Aufzeichnungen muß die dynamische Vergrößerung \mathfrak{B} für die betreffende Bodenfrequenz n bekannt sein. \mathfrak{B} enthält außer n noch die Eigenfrequenz n_0 des Erschütterungsmessers, seine Dämpfung ε (Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Amplituden nach verschiedenen Seiten) und die statische Hebelvergrößerung V .

Bei den Stationsinstrumenten der Erdbebenforschung bestimmt man V aus der Eigenfrequenz n_0 und der Indikatorlänge J . Letztere durch den Ausschlag bei einer bestimmten ablenkenden Kraft. \mathfrak{B} für n wird dann in der bekannten Weise aus V , ε , n_0 berechnet (Abb. 7 und 8).

Eine neue Methode der Eichung, auch für festaufgestellte Erschütterungsmesser geeignet, gibt R. KÖHLER (3) an. Die träge Masse des Erschütterungsmessers wird hierbei durch sinusförmige Kräfte in erzwungene Schwingung versetzt. Dazu wird ein kleines Schwungrad mit exzentrischer Zusatzmasse an der trägen Masse befestigt und in schnelle Rotation versetzt. Durch Rückkopplung wird die Masse zu sinusförmiger Schwingung angeregt. Beim Auslaufen des Schwungrades wird ein bestimmter Frequenzbereich durchlaufen. Die Amplituden als Funktion der Frequenz aufgetragen geben die Resonanzkurve. Aus ihr läßt sich die Eigenfrequenz des Seismographen n_0 , seine Dämpfung ε und das Verhältnis der Vergrößerung einer bestimmten Frequenz zu der bei sehr hohen Frequenzen $\frac{\mathfrak{B}_n}{V}$ entnehmen.

Bei der dritten Methode wird nicht die Masse, sondern das Gestell, die Grundplatte des Erschütterungsmessers, in Schwingung versetzt und die Resonanzkurve aufgenommen. Man stellt dazu das Instrument auf eine bewegliche Platte, „Schüttelplatte“, die durch einen Exzenter oder durch Rückkopplung einer schwingenden Masse (Blattfeder,

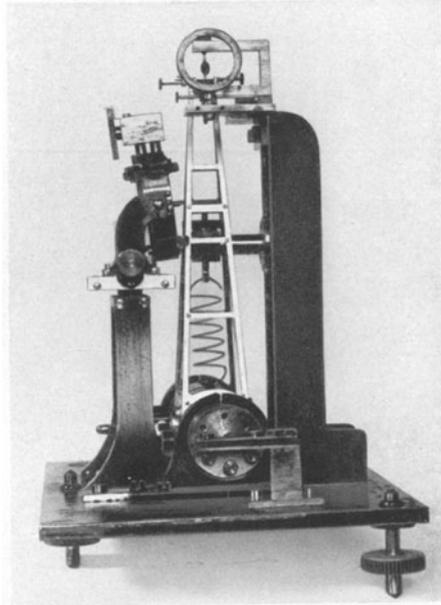


Abb. 4. Vertikalerschütterungsmesser.
(Nach ANGENHEISTER.)

Fadenpendel) in sinusförmige Schwingungen gerät. Solche Schüttelplatten sind in verschiedenen Formen ausgeführt worden (2, 4, 5).

Im Geophysikalischen Institut in Göttingen wurden ein Schütteltisch für waagerechte und einer für lotrechte Bewegung gebaut.

Der Schütteltisch für horizontale Bewegung (Abb. 5). Dieser Schütteltisch wurde nach Angaben von ANGENHEISTER und RAMSPECK von den Askania-Werken, Berlin, gebaut (6). Die Grundplatte $40 \times 60 \times 3,7$ cm aus Stahl steht auf 3 verstellbaren Schraubenfüßen. Die bewegliche obere Platte von gleicher Größe, gleichfalls aus Stahl, ruht auf drei Stahlkugeln von 4 cm Durchmesser, diese ruhen auf drei hochpolierten Flächen, die sich sehr

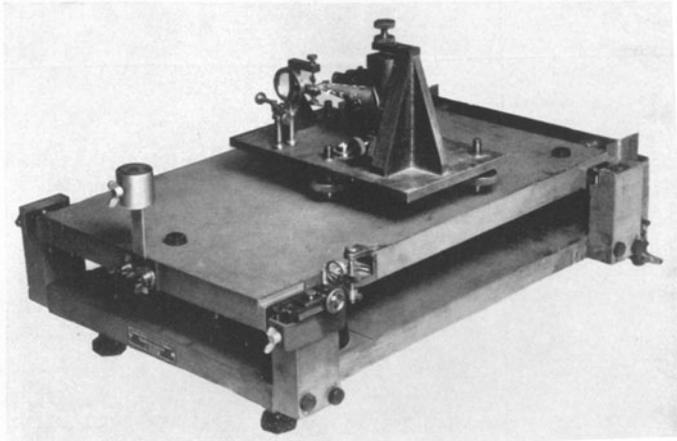


Abb. 5. Schütteltisch des Geophysikalischen Instituts Göttingen für Horizontalbewegung mit Horizontalerschütterungsmesser.

genau in derselben Ebene befinden. Die aufliegende bewegliche Platte enthält drei entsprechende Flächenstücke. Die seitliche Führung geschieht durch Kugellager. Gegen diese Führungskugeln können polierte Flächen seitlich durch Keile angepreßt werden. Die Dämpfung der beweglichen Platte kann zweckmäßig durch eine Öl- oder Werkstoffdämpfung geschehen. Die sinusförmige Anregung der Platte geschieht durch einen Exzenter, der mit einem kleinen Motor betrieben wird oder durch ein Blattfederpendel, dessen Schwingungen sich durch Koppelung auf die Platte übertragen. Die Bewegung der Schüttelplatte ist auch ohne Dämpfung hinreichend sinusförmig und wird in der bei den Erschütterungsmessern beschriebenen Weise auf einen drehbaren Spiegel übertragen und 1000- bis 4000fach vergrößert aufgezeichnet.

Eine eigene Richtkraft sollte diese Schüttelplatte nicht besitzen. In der Ausführung besitzt sie indessen eine Eigenfrequenz, die vom Durchmesser $2r$ der Tragekugeln abhängt. Für $2r = 4$ cm (1 cm) war $n_0 = 0,6$ Hz (2 Hz).

Die Vergrößerung, mit welcher der Schütteltisch die ihm erteilte Bewegung optisch aufzeichnet, wurde aus dem Hebelsystem berechnet, außerdem experimentell bestimmt. Auf dem Schütteltisch wurde dazu eine Einfadenlampe befestigt und von ihrem Glühfaden vom Durchmesser d mit einer fest aufgestellten Linse (Mikroluminar von R. Winkel, Brennweite $f = 10$ mm) in

2,75 m Entfernung ein fast 275fach vergrößertes Bild vom Durchmesser D entworfen. Die Bewegung dieses Bildes wurde aufgezeichnet. Die Vergrößerung der Bewegung des Schütteltisches ist dann für kleine Bewegungen sehr nahe gleich Bildgröße: Gegenstandsgröße; $V = \frac{D}{d}$. Gleichzeitig wurde die Bewegung des Schütteltisches in der oben angegebenen Weise auf einen drehbaren Spiegel übertragen und optisch aufgezeichnet. Der Vergleich bei den Aufzeichnungen ergab, daß die Vergrößerung der Spiegelübertragung für eine bestimmte Versuchsanordnung innerhalb der Meßgenauigkeit von 1—2% konstant bleibt, und zwar sowohl für statische Ausschläge wie für schnelle Schwingungen. Die aus dem Hebelsystem für die Spiegelübertragung berechnete Vergrößerung war kleiner als die aus der Bildvergrößerung bestimmte. Sie war vom Durchmesser $2r$ der Spiegelachse abhängig; für $2r = 1$ mm etwa 3—4% zu klein.

Der Schütteltisch für vertikale Bewegung (Abb. 6). Eine horizontale massive Eisenplatte ist durch ein Gitterwerk von unten her versteift. Die Kante

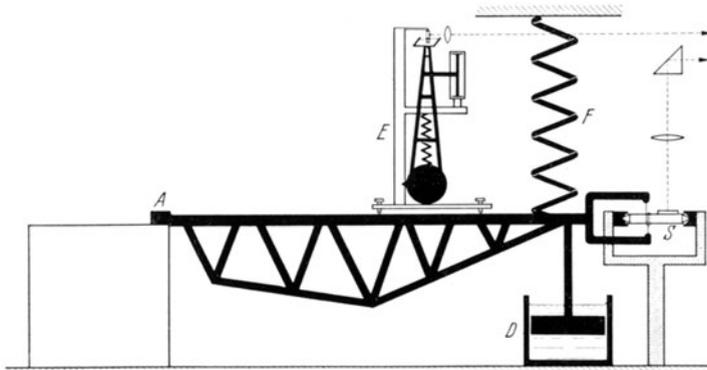


Abb. 6. Schütteltisch des Geophysikalischen Instituts Göttingen für Vertikalbewegung mit Vertikalerschütterungsmesser. (Nach ANGENHEISTER.)

(auf Abb. 6 links) der Platte ist als Öse um eine Angel bei A drehbar, die in einem Steinpfeiler von 40 cm Höhe und 57×85 cm Querschnitt verankert ist. Das Ende der Platte wird von einer Spiralfeder F aus Stahl getragen. Unter ihr befindet sich die Dämpfungseinrichtung D . Die Feder wird gehalten von einem massiven Eisenträger, der in zwei Pfeiler (95 cm hoch, 38×38 cm Querschnitt) eingelassen ist. Die Drehbewegung der Platte wird wie bei dem Schütteltisch für Horizontalbewegung auf die Spiegelachse S übertragen und optisch aufgezeichnet. Auf diese Platte wird der zu untersuchende Erschütterungsmesser E aufgestellt, etwa so, daß der Abstand des Drehpunktes seiner Masse von der Drehachse des Schütteltisches 80 cm entfernt ist.

In der Abbildung 6 ist der Seismograph in doppeltem Maßstab des Schütteltisches gezeichnet. Die Bewegung der Platte ist am Aufstellungs-ort des Erschütterungsmessers 80 cm von der Drehachse ungefähr um 25% kleiner als am Drehspiegel des Schütteltisches. Die benutzten Vertikalbewegungen betragen in diesem Abstand von 80 cm einige tausendstel Millimeter. Die zugehörigen Neigungen sind $< 1''$. Sie sind für Vertikalerschütterungsmesser praktisch wirkungslos, zumal diese für Neigung sehr unempfindlich sind. Bei der Prüfung der Horizontalerschütterungsmesser auf ihre unerwünschte Vertikalempfindlichkeit werden sie auf den Schütteltisch

für Vertikalbewegung gesetzt. Hier gehen die Neigungen natürlich je nach der Neigungsempfindlichkeit des Horizontalerschütterungsmessers und der Lage seiner Schwingungsebene zur Drehachse *A* des Schütteltisches ein, ebenso die Horizontalbeschleunigungen, die mit der wechselnden Neigung verknüpft sind.

4. Wirkungsweise der Erschütterungsmesser.

Ein Erschütterungsmesser läßt sich ansehen als ein gedämpftes Pendel mit räumlich verteilter Masse. In der Schwingungsgleichung

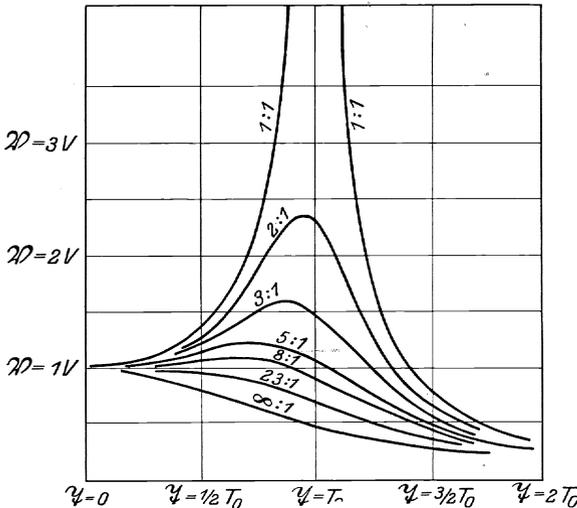


Abb. 7. Vergrößerungsfaktor $\frac{Q}{V}$ als Funktion des

Frequenzverhältnisses $\frac{n}{n_0} = \frac{T_0}{T}$.

setzt man, um die mathematische Behandlung zu erleichtern, die Dämpfung als geschwindigkeitsproportional an, eine Voraussetzung, die nur angenähert (auf etwa 10%) zutrifft (7). Ferner wird zweckmäßig die Reibung fester Körper aufeinander (COULOMBSche Reibung) in den Gelenken und am Schreibstift vernachlässigt, da auch dadurch die Rechnung erleichtert wird. Bei photographischer Aufzeichnung kann letzteres auch unbedenklich geschehen. Bei mechanischer Aufzeichnung (z. B. in Ruß) ist diese Reibung erheblich. Soll ihre Wirkung ausreichend

herabgedrückt werden, so ist bei 1000facher Vergrößerung und $n_0 = 1$ (bzw. 5) Hertz eine stationäre Masse von 1250 kg (bzw. 50 kg) erforderlich.

a) Stationärer Zustand. Die Differentialgleichung der Erschütterungsmesser läßt sich im dimensionslosen Zeitmaßstab schreiben:

$$\frac{d^2 \xi}{d\tau^2} + 2\alpha \frac{d\xi}{d\tau} + \xi = -\frac{d^2 x}{d\tau^2}$$

Hierin ist $\tau = \frac{2\pi}{T_0} t$; $\alpha = \frac{T_0}{2\pi} \frac{1}{\sigma} = \frac{\lg \epsilon \cdot \epsilon}{\sqrt{1,8 + (\lg \epsilon)^2}}$.

ξ gilt für die erzwungene, x für die erzwingende Bewegung. T_0 ist die Eigenperiode des Erschütterungsmessers, σ die Relaxationszeit, ϵ die Dämpfung. Die sinusförmige erzwingende Bewegung von der Periode T wird als phasenverschobene Schwingung beschrieben durch

$$x = A \sin \kappa \tau + B \cos \kappa \tau = C \sin (\kappa \tau + \delta)$$

$$A = C \cos \delta; \quad B = C \sin \delta; \quad \frac{B}{A} = \tan \delta$$

$$\kappa = \frac{T_0}{T} = \frac{n}{n_0}$$

Die allgemeine Integration für stationäre Sinusschwingen führt zu der bekannten Beziehung

$$\frac{\xi}{x} = \frac{1}{\sqrt{\left(\left(\frac{n_0}{n}\right)^2 - 1\right)^2 + 4\alpha^2\left(\frac{n_0}{n}\right)^2}}; \quad \text{tg } \delta = \frac{2\alpha x}{1 - x^2}.$$

Für $\frac{n_0}{n}$ klein gegen 1 (Schwingungsmesser) wird der Wert der Wurzel 1, d. h. ξ folgt x in gleicher Maximalamplitude mit der Phasenverzögerung δ .

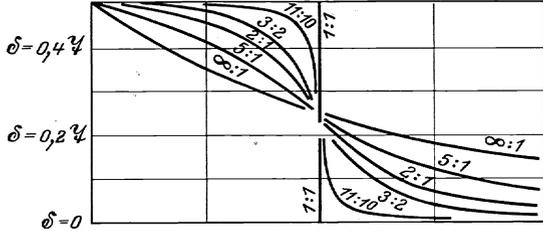


Abb. 8. Phasenverzögerung δ als Funktion des Frequenzverhältnisses. Abszissenmaßstab wie in Abb. 7.

Für $\frac{n_0}{n}$ groß gegen 1 (Beschleunigungsmesser) wird die Wurzel $\sim \left(\frac{n_0}{n}\right)^2 = \frac{1}{x^2}$ und ξ damit direkt proportional der Beschleunigung.

Abb. 7 und 8 zeigen für stationäre Zustände den bekannten Zusammenhang zwischen $x = \frac{n}{n_0} = \frac{T_0}{T}$, dem Vergrößerungsfaktor $\frac{\mathfrak{B}}{V}$ und der Phasenverzögerung δ der Bodenbewegung gegen die Aufzeichnung. Abb. 9 ist die Eichkurve eines Waagerechterschüttungsmessers, die mit Hilfe des Schütteltisches gewonnen ist. Seine Konstanten sind $n_0 = 5,4$ Hertz; $V = 16000$; $\epsilon = 4,4$. Aus Abb. 7 kann man entnehmen, daß \mathfrak{B} in der Resonanzstelle auf $1,2 V = 19000$ anwachsen und für kleine Werte von n auf Null sinken muß. Für $\frac{n}{n_0} > 2$ muß \mathfrak{B}_n konstant $= V$ sein.

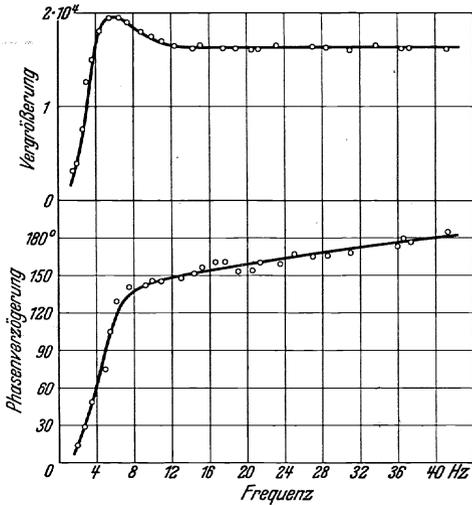


Abb. 9. Eichkurven des Waagerechterschüttungsmessers, aufgenommen auf dem Schütteltisch $n_0 = 5,4$ Hz, $\epsilon = 4,4$. (Nach KÖHLER.) Bei den Feldmessungen wurde $\epsilon = 8$ verwendet, dem entspricht ein flacheres Resonanzmaximum.

Für sehr kleine n muß $\delta = 0^\circ$, für sehr große n muß $\delta = 180^\circ$ für Resonanz wird $\delta = 90^\circ$ sein. All dies ist in Abb. 9 weitgehend erfüllt.

b) Der Einschwingvorgang. Der Einschwingvorgang ist oftmals lebhaft erörtert worden, in der letzten Zeit besonders von H. W. KOCH (8), W. ZELLER (8), A. STEINHEIL (9), H. MARTIN (4) und E. MEYER und W. BÖHM (2). Besonders umstritten ist die Frage, ob der Schwingungs- oder der Beschleunigungsmesser das Bild der Bodenbewegung weniger verzerrt.

H. MARTIN setzt als Anfangsbedingungen, die die Einschwingvorgänge bestimmen: $\tau = 0$; $\xi = 0$; $\frac{d\xi}{d\tau} + \frac{dx}{d\tau} = 0$.

$\kappa > 1$ (Schwingungsmesser) und $\kappa < 1$ (Beschleunigungsmesser).

Für den Grenzfall der aperiodischen Dämpfung $\alpha = 1$ wird

$$\xi = C \frac{\kappa^2}{1 + \kappa^2} \left[\sin(\kappa \tau + \zeta) - e^{-\tau} \left(\sin \zeta + \frac{\tau}{\kappa} \cos \delta - \tau \sin \delta \right) \right].$$

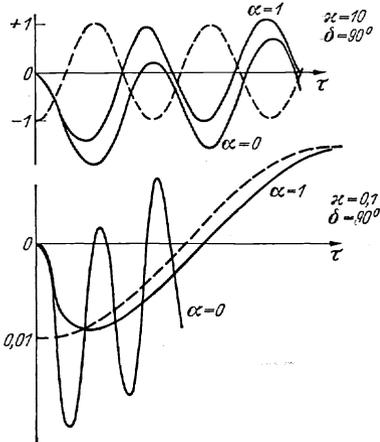


Abb. 10. Einschwingung des Schwingungs- ($\kappa = 10$) und Beschleunigungsmessers ($\kappa = 0,7$) ungedämpft ($\alpha = 0$) und aperiodisch gedämpft ($\alpha = 1$). (Nach MARTIN.) Die erzwingende Schwingung ist gestrichelt.

Der Ausdruck für ξ enthält den Verzerrungs- oder Resonanzfaktor $\frac{\kappa^2}{1 + \kappa^2}$.

Im Fall $\kappa = 10$ wird dieser Faktor sehr nahe gleich 1; im Falle $\kappa = 0,7$ sehr nahe $= 0,01$. Im letzteren Falle wird die Erregerwelle hundertfach verkleinert aufgezeichnet. Der erste Teil des Klammersausdrucks gibt die sinusförmige Erregerwelle mit der entsprechenden Phasenverschiebung wieder. Der zweite Teil des Klammersausdrucks enthält den abklingenden Anteil ($e^{-\tau}$). Das verschiedenartige Verhalten von Schwingungs- und Beschleunigungsmesser wird am besten deutlich an der Hand der Abb. 10 und 11. Dort ist der Verlauf der erzwingenden Bodenschwingung und der erzwungenen Schwingung des Instrumentes für $\kappa = 10$; $\kappa = 0,7$; $\kappa = 1$ dargestellt. Für alle drei Fälle sind die Kurven für $\alpha = 0$ (ungedämpft) und $\alpha = 1$ (Grenzfall der Aperiodizität) eingezeichnet. In Abb. 10 ist die Phasenverschiebung zwischen der erzwingenden und erzwungenen Schwingung für den Beginn $\delta = 90^\circ$, in Abb. 11 ist $\delta = 0$ gesetzt. Der Ordinatenmaßstab gilt nur für die erzwungene Schwingung. Die konstante Amplitude der Erregerschwingung ist stets gleich 1 gesetzt.

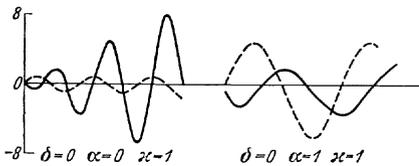


Abb. 11. Einschwingung für Resonanz ($\kappa = 1$) ungedämpft ($\alpha = 0$) und aperiodisch gedämpft ($\alpha = 1$). (Nach MARTIN.)

Für den Schwingungsmesser ist bei $\kappa = 10$ und $\alpha = 0$ schon beim ersten Maximum die Erregeramplitude praktisch voll erreicht. Der Einschwingvorgang stört sehr wenig.

Für Beschleunigungsmesser $\kappa < 1$ stört der Einschwingvorgang um so mehr, je kleiner α ist. Die erzwungene Schwingung ist stark verkleinert entsprechend dem Resonanzfaktor.

Für $\delta = 90^\circ$ zeigt sich besonders deutlich, daß die Form der erzwingenden Bodenschwingung durch Schwingungsmesser ($\kappa = 10$) in weit

größerer Annäherung wiedergegeben wird als durch Beschleunigungsmesser ($\kappa = 0,1$), besonders die Einschwingung (Abb. 12).

Im Resonanzfall ($\kappa = 1$) schaukelt sich für $\alpha = 0$ die Amplitude der erzwungenen Schwingung auf, in 3 Schwingungen schon auf den siebenfachen Wert der Erregeramplitude; für $\alpha = 1$ dagegen wird die erzwungene Amplitude konstant und gleich der halben Erregeramplitude. Sowohl für $\alpha = 0$, wie $\alpha = 1$ stellt sich bald eine Phasenverschiebung von 90° ein zwischen Erregung und erzwungener Schwingung (Abb. 11).

Abb. 12 zeigt die Einschwingung von zwei Göttinger Lotrecht (Z)-Erschütterungsmessern bei stoßförmiger Erregung ($\delta = 90^\circ$) auf dem Göttinger Z-Schütteltisch. Man erkennt die Überlegenheit des gedämpften Schwingungsmessers über den Beschleunigungsmesser für Einschwingung.

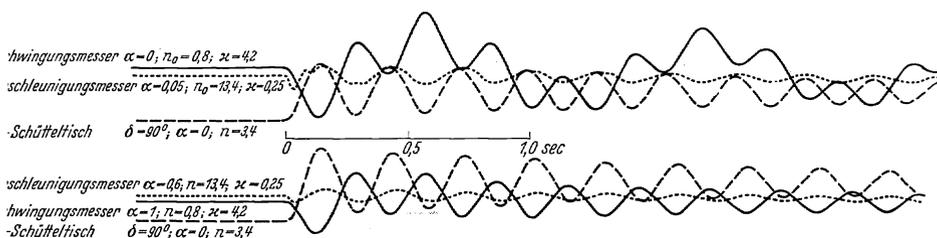


Abb. 12. Aufnahme der Stoßbewegung des Göttinger Z-Schütteltisches (für lotrechte Bewegung) durch Schwingungs- und Beschleunigungsmesser; oben schwach, unten stark gedämpft. $\delta = 90^\circ$.

Anschwellvorgang. Bei Verkehrserschütterungen beobachtet man oftmals ein Anschwellen der Bewegung des Bodens nach dem Stoß, so daß der größte Ausschlag etwa beim 3. oder 4. Maximum auftritt.

Die Aufzeichnung, die durch Erschütterungsmesser hierbei zu erwarten ist, wurde von H. W. KOCH und W. ZELLER theoretisch abgeleitet. Der Anschwellvorgang im Boden wird von ihnen beschrieben durch die Überlagerung einer ungedämpften und einer gedämpften Sinusschwingung von 180° Phasendifferenz:

$x = A(1 - e^{-\beta\tau}) \sin \kappa\tau$, worin die Anschwellziffer β so zu wählen ist, daß die e -Funktion bald verschwindet und die resultierende Schwingung eine reine Sinuswelle wird. Die Differentialgleichung des Erschütterungsmessers läßt sich dann schreiben:

$$\frac{d^2\xi}{d\tau^2} + 2\alpha\frac{d\xi}{d\tau} + \xi = A[\kappa^2 \sin \kappa\tau - e^{-\beta\tau}([\kappa^2 - \beta^2] \sin \kappa\tau + 2\beta\kappa \cos \kappa\tau)].$$

Versteht man unter β' die Anschwellziffer des Bodens (n), so ist für die Anschwellziffer des Meßgerätes (n_0) zu setzen $\beta = \kappa\beta'$; für $\beta' = 0,2$ erreicht der 4. Höchstwert 90% des Endhöchstwertes. KOCH und ZELLER haben die Integration und für drei praktische Beispiele die Rechnung durchgeführt. Abb. 13a zeigt die erzwingende Schwingung (Bodenbewegung), und zwar bedeutet X' die ungedämpfte, Y' die um 180° verschobene gedämpfte Teilschwingung und $X' + Y'$ die Gesamtschwingung. Abb. 13b zeigt die Aufzeichnung $X + Y + Z$ eines Schwingungsmessers ($\kappa = 10$, $\delta = 2$; $\alpha = 0,46$), ferner die einzelnen Teilausschläge,

aus denen sich der Gesamtausschlag zusammensetzt, nämlich X herührend von der ungedämpften (X') und Y von der gedämpften (Y')

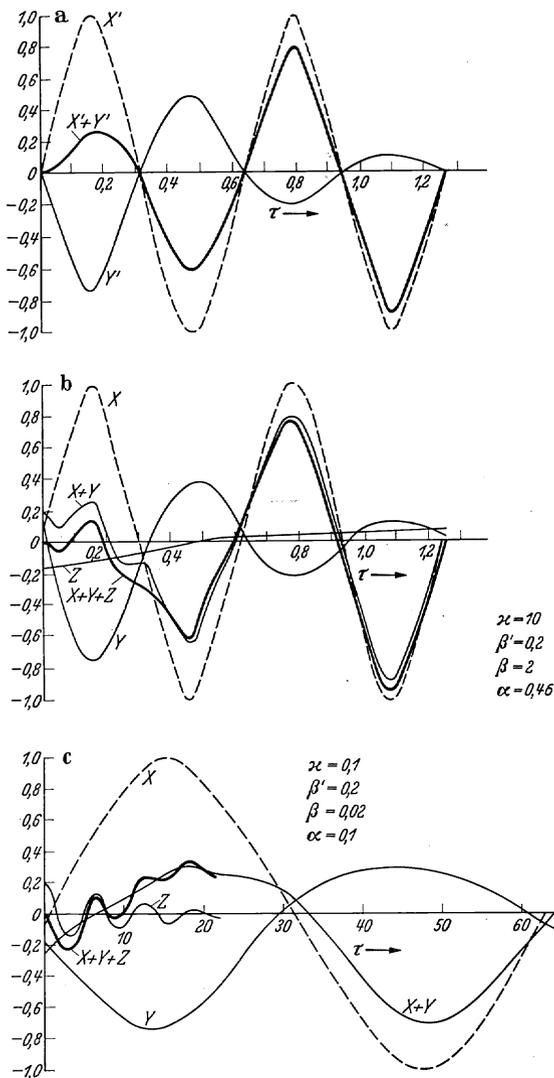


Abb. 13a—c. Einschwingung für anschwellende Bodenbewegung. a Bodenbewegung X' ungedämpfte, Y' gedämpfte Sinusschwingung. b Schwingungsmesser: X , Y Teilausschläge infolge X' und Y' ; Z gedämpfte Eigenschwingung. c Dasselbe für Beschleunigungsmesser. (Nach KOCH und ZELLER.)

Bodenschwingung und Z Eigenschwingung des Schwingungsmessers.

Besonders bemerkenswert ist der kleine Zacken zwischen $\tau = 0$ und $\tau = 0,1$. Er entsteht aus der Überlagerung von X und Y , wie schon die Kurve $X + Y$ zeigt, und zwar dadurch, daß die Teilschwingungen X' und Y' des Schwingungsmessers phasenverschoben sind gegen X und Y des Bodens, durch die sie hervorgerufen werden. Der Zacken fehlt in der Bodenbewegung $X' + Y'$, wird also durch die Phasenverschiebung bei Aufzeichnung vorgetäuscht. Die erste Halbschwingung ist dadurch stark verzerrt. Im weiteren Verlauf ist die Aufzeichnung der Bodenbewegung recht ähnlich und erreicht schon nach $\frac{3}{2} \mathcal{T}$ (bei $\tau = 1$) den vollen Wert der Bodenamplitude ohne wesentliche Phasenverschiebung.

Die Aufzeichnung des Beschleunigungsmesser (Abb. 13c) $\kappa = 0,1$, $\beta = 0,02$, $\alpha = 0,1$ gibt die Bodenamplituden

sehr stark verkleinert wieder. Die Amplitude ist direkt proportional der Beschleunigung. Die besprochene Zacke ist hier in $X + Y$ nicht

vorhanden, dagegen mischt sich die Eigenschwingung Z des Gerätes im Anfang empfindlich ein. Doch ist auch hier der Verlauf der Aufzeichnung nach der ersten Halbschwingung praktisch ungestört.

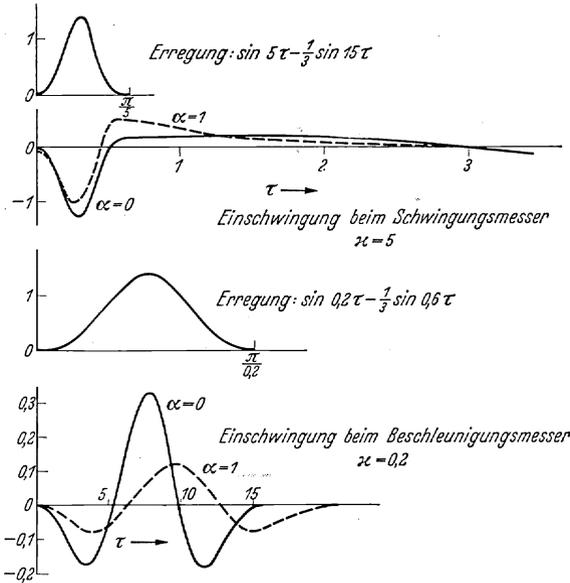


Abb. 14. Stoßerregung und Einschwingung des Schwingungs- und Beschleunigungsmessers. (Nach MARTIN.)

Stoß. Für den Verlauf des Stoßes wird von MARTIN (4) vorausgesetzt, daß er mit der Geschwindigkeit Null anfangen und enden und symmetrisch verlaufen soll. Soll er nur eine Extremstelle haben, so ist er darstellbar durch $x = C \left(\sin \kappa\tau - \frac{1}{3} \sin 3\kappa\tau \right)$, worin $0 \leq \tau \leq \frac{\pi}{\kappa}$.

Zur Zeit $\tau = \frac{\pi}{\kappa}$ ist die Erregung beendet.

Für $\kappa = 5$ (Schwingungsmesser) und $\kappa = 0,2$ (Beschleunigungsmesser) gibt Abb. 14 den Verlauf der Erregung und der Einschwingung, und zwar für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$.

Diese Rechnungen konnten von MARTIN durch Aufzeichnungen auf dem Schütteltisch bestätigt werden (Abb. 15). Der Schwingungsmesser gibt das Bild des Stoßes getreuer als der Beschleunigungsmesser.

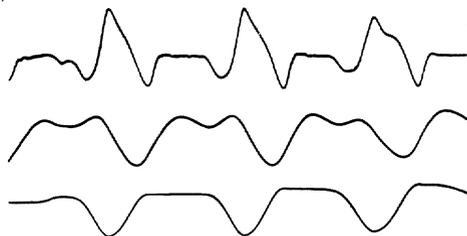


Abb. 15. Stoßbewegung des Schütteltisches (unten) aufgezeichnet durch Schwingungsmesser (Mitte) und Beschleunigungsmesser (oben). (Nach MARTIN.)

II. Physikalische Natur der Raumwellen.

Die Ausbreitung der elastischen Bodenwellen wird heute benutzt, um Aufschlüsse über Gesteinslagerung (Schichtung) und Festigkeit des

Untergrundes zu bergbaulichen und bautechnischen Zwecken zu erhalten. Vor der Beschreibung der Ausbreitungsvorgänge, die bei Aufschlußmethoden verwendet werden, soll die physikalische Natur der elastischen Wellen im Boden kurz erörtert werden. Zweckmäßig werden dabei die Erfahrungen an Erdbeben und Sprengungen verglichen.

1. Longitudinale und transversale Raumwellen.

Für eine unendlich kleine Störung in einem unbegrenzten elastischen Raume gilt, wenn U die Verrückung bezeichnet

$$\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 U_1}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 U_2}{\partial t^2} = a^2 \text{grad div } U - b^2 \text{rot rot } U.$$

Es überlagern sich also zwei Anteile, eine scherfreie Kompression U_1 ($\text{rot } U_1 = 0$) und eine kompressionsfreie Scherung U_2 ($\text{div } U_2 = 0$). Die zeitliche Änderung beider Teile erfolgt unabhängig voneinander. Sie schreiten unabhängig von einander fort und trennen sich mit wachsender Entfernung vom Quellpunkt mehr und mehr. Sie erreichen also einen entfernten Punkt auf gleichem Wege, aber zu verschiedener Zeit. Die Geschwindigkeit ist für die Druckwelle

$$a = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad \text{und für die Scherwelle } b = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

K bedeutet den Widerstand gegen Zusammendrückung, G gegen Scherung, ρ die Dichte. Da für Flüssigkeiten und Gase $G = 0$, tritt die Scherwelle dort nicht auf. In weichen Schichten (Grundwasser) wird G und b sehr klein. In großer Entfernung vom Quellpunkt (groß gegen die Wellenlänge) sind die Wellenfronten eben. Die Verrückung erfolgt bei der Druckwelle parallel (longitudinal), bei der Scherwelle senkrecht (transversal) zur Fortschrittrichtung.

Reflexion und Brechung. Beim Einfall longitudinaler Wellen an eine Grenzfläche zweier elastisch verschiedener Medien 1 und 2 entstehen vier neue Raumwellen, zwei reflektierte, eine longitudinale und eine transversale, Index ra und rb und ebenso zwei gebrochene, Index ga und gb . Der Index e bezeichnet die einfallende Welle. Die Fortschreitung des Einfallvorganges längs der Grenzfläche (scheinbare Grenzflächengeschwindigkeit) sei v , dann ist

$$v = \frac{a_1}{\sin i_{ea}} = \frac{a_1}{\sin i_{ra}} = \frac{b_1}{\sin i_{rb}} = \frac{a_2}{\sin i_{ga}} = \frac{b_2}{\sin i_{gb}}.$$

Die verschiedenen Energieanteile und Amplituden, die sich beim Einfall einer longitudinalen oder transversalen Welle gegen eine Grenzfläche auf die beiden reflektierten und die beiden durchgehenden Wellen verteilen, wurde mehrfach berechnet; am ausführlichsten von H. BLUT (10), der die Rechnung auch für mehrere Grenzflächen durchführt, für Deckgebirge-Granit, Granit-Basalt und Eis-Fels. Seine Rechenergebnisse stimmen einigermaßen mit den beobachteten Amplituden der direkten

und reflektierten longitudinalen Wellen auf Gletschern. H. JEFFREYS (11) vernachlässigt, um die Rechnung einfacher zu gestalten, den transversalen Anteil, so daß die Ansätze dieselben sind wie bei flüssigen Medien. Der Ausdruck nimmt eine verhältnismäßig einfache Form an.

$$\frac{A_r}{A} = \frac{\frac{\varrho_2}{\varrho_1} - \frac{\cot i_g}{\cot i_e}}{\frac{\varrho_2}{\varrho_1} + \frac{\cot i_g}{\cot i_e}} \quad \frac{A_g}{A} = \frac{2}{\frac{\varrho_2}{\varrho_1} + \frac{\cot i_g}{\cot i_e}}.$$

ϱ_1 und ϱ_2 sind die Dichten im Medium 1 und 2, das den einfallenden (1) und den gebrochenen (2) Strahl enthält. A , A_r , A_g die Amplituden der einfallenden, reflektierten und gebrochenen longitudinalen Wellen.

$i_e = i_r$ und i_g die entsprechenden Einfalls-, Reflexions- und Brechungswinkel. Hieraus läßt sich abschätzen, wann Reflexionen zu erwarten sind. Maßgebend ist natürlich das Dichte- und Geschwindigkeitsverhältnis $\left(\frac{\varrho_2}{\varrho_1} \text{ und } \frac{\sin i_e}{\sin i_g}\right)$ der aneinandergrenzenden Schichten. Auch läßt sich $\frac{A_r}{A}$ für geneigte Schichtgrenzen berechnen und umgekehrt bei gemessenem $\frac{A_r}{A}$ die Neigung der reflektierenden Schicht.

Beim Einfall an der Erdoberfläche kann der in Luft austretende Anteil vernachlässigt werden und die Beziehung vereinfacht sich entsprechend $\frac{\sin i_{rb}}{\sin i_{ra}} = \frac{b}{a}$. Die Beobachtung an der Erdoberfläche liefert die Gesamtbewegung (u , w) der einfallenden und der zwei reflektierten Wellen. Die Rechnung gibt die Beziehung $\frac{u}{w} = \operatorname{tg} i = \operatorname{tg} 2 i_{rb}$. Der scheinbare Austrittswinkel i ist nicht gleich i_e , sondern gleich $2 i_{rb}$. Er verschwindet daher auch nicht für streifenden Einfall. Der Strahl kommt scheinbar von unten. Die Lage der Wellennormale der einfallenden Welle innerhalb der Einfallsebene ist daher nur angenähert durch die aufzeichneten Amplituden in drei Komponenten bestimmt. Der Auftauchwinkel e ($e = 90 - i$, wo i Einfallswinkel bedeutet) bedarf einer Verbesserung in e' , die gegeben ist durch

$$\operatorname{tg} e = \frac{Z}{\sqrt{H_1^2 + H_2^2}} \quad \cos e' = \frac{a}{b} \sqrt{\frac{1 - \sin e}{2}}.$$

Z , H_1 , H_2 sind die lotrechten und die waagerechten Komponenten der Bodenbewegung. Für den streifenden Einfall eines direkten Strahles ist zwar $e' = 0$, der beobachtete Winkel e aber bei $\frac{a}{b} = 1,73$ ungefähr 20° . Diese Beziehung wird später gebraucht.

2. Beobachtungen an Raumwellen.

a) **Erdbebenwellen.** Der longitudinale bzw. transversale Charakter der Raumwellen läßt sich am Wert der Geschwindigkeit und an der Richtung der Bodenverrückung prüfen. Abb. 16 zeigt die Aufzeichnung eines Fernbebens.

Die *Geschwindigkeit* des ersten Einsatzes der Erdbebenwellen beträgt in der Herdnähe bis etwa $\Delta = 100$ km (Δ Herddistanz) $a = 5 \frac{1}{2}$ und

$b = 3 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$; $\frac{a}{b} = 1,8$. In dieser Entfernung laufen die Wellen in einer Schicht, die bis etwa 15 km hinabreicht. Diese besteht zum größten Teil aus

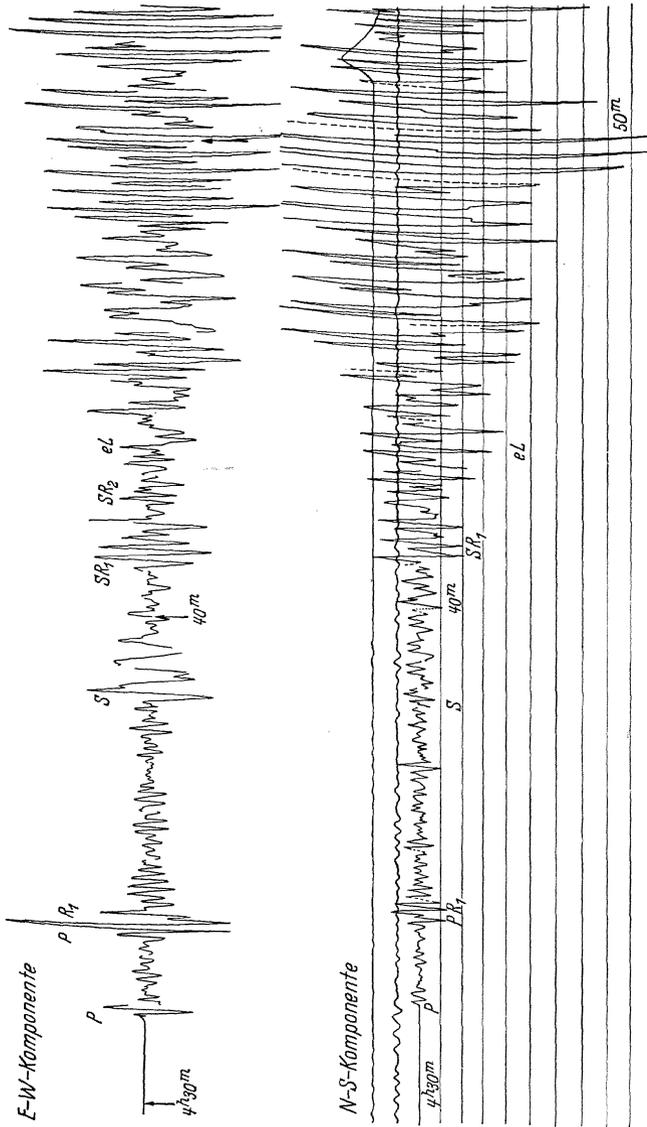


Abb. 16. Karatag-Beben, $\Delta = 4800$ km, aufgenommen in Göttingen mit Wiecherss Horizontalseismograph ($T_0 = 13$ sec; $V = 170$; $\epsilon = 5$). NS und EW Komponente. P erster Vorläufer, longitudinal. S zweiter Vorläufer, transversal. P₁, SR₁, SR₂ Reflexion an der Erdoberfläche in der Entfernung Δ . Das Azimut des Herdes ist $E 3^\circ S$; P, S, P₁, SR₁, SR₂ schwingen parallel zur Herdrichtung.

kristallinen Gesteinen, deren Elastizitätskonstanten und Dichten aus Untersuchungen an Proben bekannt sind. ($E =$ Widerstand gegen Längsdehnung.)

$E = 5 - 9 \times 10^{11}$ c.g.s.; $m = 3,7$; $\varrho = 2,8$. Daraus ergibt sich im Mittel $a = 5 \frac{1}{2}$ und $b = 3 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$; $\frac{a}{b} = 1,8$.

Die Übereinstimmung dieser ungefähren Werte genügt zum Schluß, daß der erste und zweite Einsatz bei Erdbeben longitudinalen und transversalen Wellen entspricht. Das Geschwindigkeitsverhältnis 1,8 bleibt bis zu $\Delta = 12000$ km sehr nahe konstant, d. h. für Wellenwege, die bis zu 2600 km Tiefe hinabführen.

Die Richtung des Wellenstrahles ist bestimmt durch den Azimutwinkel α und den Auftauchwinkel e' . Für Longitudinalwellen liegt die Verrückung in der Einfallsebene, also im Azimut des Herdes. Aus den Bodenverrückungen läßt sich daher das Azimut des Herdes bestimmen. Das ist tatsächlich besonders an

Fernbebenaufzeichnungen durchführbar, wie Abb. 16 beweist.

Die Beobachtung an Nahbeben zeigt, daß die erste Bodenverrückung der Longitudinalwelle eines Bebens an der einen Station ein Zug zum Herd hin, an der anderen ein Druck vom Herd fort ist, und zwar besteht eine systematische Verteilung. Betrachtet man die Bewegung in einem Kreis um das Epizentrum des Bebenherdes, so herrscht im allgemeinen in zwei gegenüberliegenden Quadranten Zug zum Herd, in den beiden anderen Druck vom Herd fort. Die Ursache einer solchen Verteilung muß nach der Elastizitätstheorie ein horizontal gelagertes Scherungskräftepaar im Herd sein (12a). Es ist anzunehmen, daß die Ursache der tektonischen Beben solche Scherbrüche sind. Liegt der Scherbruch nicht horizontal, so entspricht seiner Lage eine andere Verteilung von Stoß und Zug um das Epizentrum. Umgekehrt kann man aus dieser Verteilung auf die Lage des Herdes und des Scherbruches in ihm schließen. H. GRÄFE (12) und W. HILLER (13) haben die Stoß- und Zugverteilung an dem Tiroler-Beben vom 8. 10. 30 untersucht. GRÄFE hat daraus auf die Lage des Scherbruches im 30 km tiefen Erdbebenherd geschlossen (Abb. 17).

Der wahre Auftauchwinkel e' kann aus Amplituden- und aus Laufzeitmessungen berechnet werden. Sind beide Werte gleich groß, so folgt daraus,

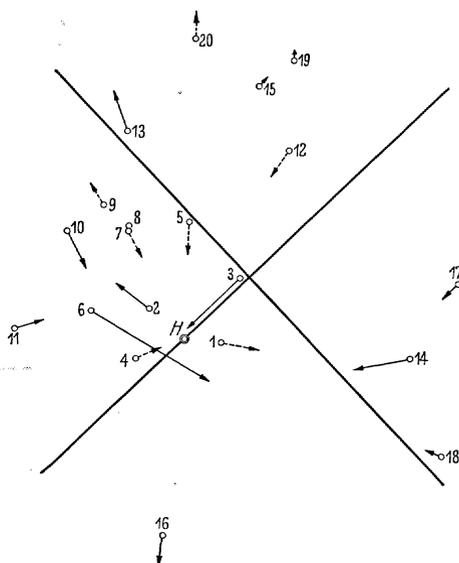


Abb. 17. Horizontalprojektion der Stoß- und Zugrichtung der Bodenbewegung beim Nordtiroler Beben (8. 10. 30) nebst Knotenlinien. (Nach GRÄFE.) H = Herd.

daß die Bodenverrückung senkrecht zur Wellenfront (parallel zum Wellenstrahl) liegt, also longitudinal ist. Auch dies hat sich an Fernbeben im großen ganzen bestätigen lassen. So ergibt sich aus Amplituden und aus Laufzeiten z. B. für eine Herdentfernung von 8000 km $e' = 65^\circ$ und 66° und für 12000 km $e' = 76^\circ$ und 72° . Ähnliche Untersuchungen über die Schwingungsebene des zweiten Vorläufers, ergeben weniger sichere Resultate.

Die Reflexion elastischer Wellen ist um so deutlicher, je ausgesprochener die Grenzfläche ist, am eindrucksvollsten daher für Reflexion an der Grenze Erde—Luft zu erwarten. Wegen der Kugelgestalt der Erde und wegen der Zunahme der Geschwindigkeit mit der Tiefe müssen die Erdbebenwellen zur Erdoberfläche zurückkehren und erleiden dort eine Zurückwerfung, die sie in doppelter Herdentfernung, also nach doppelter Laufzeit von Herdzeit an gerechnet, wieder auftauchen läßt. An der Laufzeit t_R der zwischen Herd und Station einmal an der Erdoberfläche reflektierten Welle ist dies geprüft worden $(t_R)_A = 2(t)_{A/2}$. Die Abb. 16 zeigt wohl ausgebildete Reflexionen an der Erdoberfläche.

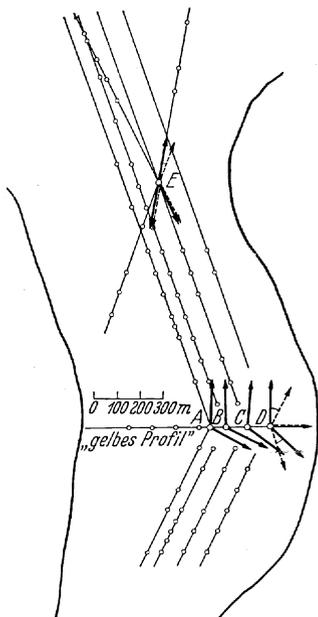


Abb. 18. Richtung der ersten Bodenbewegung von P bei Sprengschüssen auf dem Rhonegletscher, E Station auf dem Firn. ABCD Stationen weiter unterhalb auf dem Eis. ← Richtung der ersten Bodenbewegung. ←--- Richtung Schußpunkte. ○ Station. (Nach MÜLLER.)

b) Sprengungen. *Geschwindigkeit.* In den Aufzeichnungen der Sprengungen lassen sich die ersten Einsätze gleichfalls mit Sicherheit als Longitudinalwellen deuten. Das folgt besonders aus den im Gelände gemessenen Geschwindigkeiten a , die mit den aus den Elastizitätskonstanten und Dichten berechneten Werten von a im großen ganzen gut übereinstimmen. Diese Konstanten sind an

Bohrproben im Laboratorium bestimmt worden. Zusammenstellungen solcher Werte sind von REICH (14) und HAALCK (15) gemacht.

	Longitudinale Geschwindigkeiten a in $\frac{m}{s}$	
	berechnet	beobachtet
Granit	4—6000	5040
Basalt	5—6400	5060
Buntsandstein	2300—3000	2—3000
Kreide	2160	2100—2250

Richtung. Die Lage der Schwingungsebene an der Erdoberfläche ist bei Sprengungen jedoch zuweilen erheblich gestört. Das ist dem Einfluß der Schichtung zuzuschreiben, die in der Nähe der Oberfläche

stark wechselt und starke Neigungen aufweist. Auf die viel größeren Wellenlängen der Fernerdbeben hat diese Mannigfaltigkeit der obersten 100 oder 1000 m wenig Einfluß. In homogenem Untergrund entspricht die Richtung des ersten Ausschlages dem der longitudinalen Welle. Sprengungen im Firngebiet des Rhonegletschers zeigten innerhalb der Fehlergrenze völlige Übereinstimmung mit der Theorie (16). Die Verückung des ersten Einsatzes erfolgte im Eise parallel zur Richtung

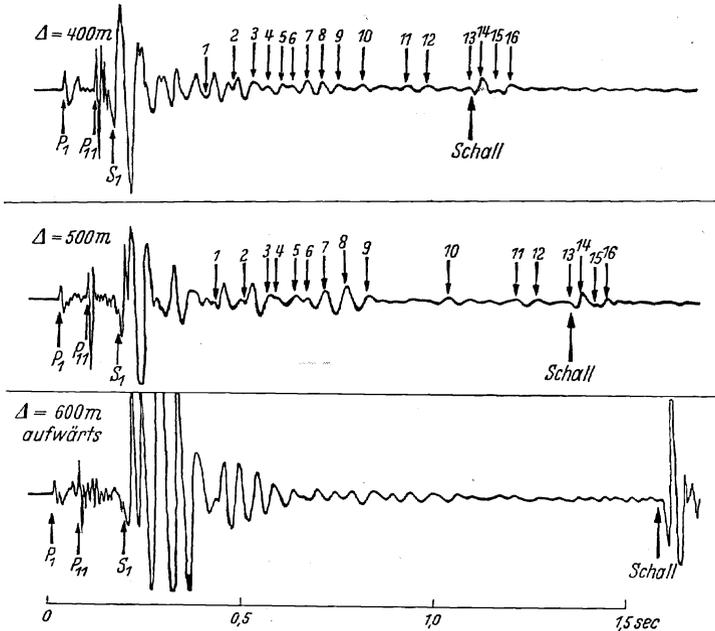


Abb. 19. Direkte P_1 und reflektierte P_{11} -Wellen bei Sprengungen auf dem Pasterzegletscher. Z Komponente (Nach B. BROCKAMP und H. MOTHES, Geophysikalisches Institut Göttingen.)

zur Sprengstelle (Abb. 18). Weiter unterhalb dagegen unter $30-45^\circ$, und zwar gleichmäßig bei mehreren Profilen. Es muß hier eine Drehung der Wellenfront, also eine Anisotropie im Eise, bestanden haben. Aus der Übereinstimmung berechneter und gemessener Werte von a folgt, daß hier Longitudinalwellen vorlagen. Messungen von a an Eisstäben im Laboratorium (17) gaben $a = 3200 \frac{m}{s}$ und an Eisplatten auf einem gefrorenen See $a = 3200 \frac{m}{s}$ (18), auf Gletschern $3600 \frac{m}{s}$ (16); die beiden letzten Werte sind aus Geschwindigkeitsmessungen bei Sprengungen gewonnen. Vergleiche auch P in Abb. 22 und 33.

Ob transversale Raumwellen bei Sprengungen auftreten, ist nicht sicher gestellt. Die großen Ausschläge verhältnismäßig tiefer Frequenz (im Verhältnis zur Frequenz der longitudinalen Wellen) besitzen eher den Charakter der Oberflächenwellen, die weiter unten besprochen werden. Nur bei sehr entfernten Sprengungen (50—100 km) scheinen Transversalwellen vorhanden

zu sein. Oberflächenwellen werden hier auf dem weiten Wege durch die Mannigfaltigkeit der obersten Schichten vernichtet. Die tieferlaufenden Raumwellen werden dadurch weniger gestört.

Die Reflexionen der Raumwellen an unteren Schichtgrenzen treten sehr deutlich auf, immer dann, wenn die Schichtgrenze genügend ausgesprochen ist, besonders an Gletscherböden.

Abb. 19, zeigt drei Sprengungen auf einem Gletscher (19) mit gut ausgebildeten Reflexionen P_{11} , die, wie weiter unten gezeigt wird, mit wachsender Entfernung vom Sprengherd immer näher an P_1 heranrücken müssen. Die Laufzeiten direkter und an einer parallelen Grenzfläche reflektierter Wellen werden in sehr großer Entfernung nahe gleich groß.

Die Bodenwellen, die durch *Schwingmaschinen* erregt längs der Oberfläche laufen, zeigen nicht die Eigenschaften longitudinaler Raumwellen. Alle auftretenden Geschwindigkeiten (30 bis rund $1300 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) sind viel kleiner, 50% und mehr, als die longitudinalen Geschwindigkeiten, die in denselben Schichten durch Sprengstoß entstehen. Die Geschwindigkeiten und Bodenverrückungen entsprechen eher den Oberflächenwellen, zu denen auch tiefere Schichten angeregt werden. Doch ist es möglich, daß die Übertragung der Energie von der Maschine nach unten hin zu tieferen Schichten mit longitudinaler Geschwindigkeit geschieht. Neue unveröffentlichte Messungen von R. KÖHLER und A. RAMSPECK an Bohrlöchern deuten darauf hin.

III. Die Ausbreitung der Raumwellen im geschichteten Untergrund, Aufschlußmethoden.

1. Fernbeben.

Die Ausbreitung der Raumwellen, insbesondere der zuerst ankommenden longitudinalen, gibt Aufschluß über die Schichtung des Untergrundes. Entwickelt wurde diese Methode an Erdbebenwellen. Wir betrachten zunächst die Erde als Ganzes und vernachlässigen dabei die mannigfache Schichtung der obersten Erdrinde etwa bis zu 50 km Tiefe. Man kann dann die Änderung der Geschwindigkeit von dort bis zu Tiefen von 2600 km in großer Annäherung an die Wirklichkeit als eine kontinuierliche ansehen. Erst unterhalb 2600 km Tiefe zeigt sich eine gut ausgesprochene Sprungfläche der Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit nimmt bis dahin mit der Tiefe zu. Die Wellennormalen, die Laufstrahlen, verlaufen daher bis zu dieser Tiefe konkav zur Erdoberfläche. Wegen der kugelsymmetrischen Anordnung der Massen im Erdinnern sind sie ebene Kurven. Je weiter der Beobachtungsort vom Herd fortrückt, um so tiefer tauchen die ankommenden Laufstrahlen hinab. Es gilt nun für verschiedene Laufstrahlen die Scheiteltiefe T_s und die in ihr herrschende Scheitelgeschwindigkeit a_s zu ermitteln. Dann läßt sich a als Funktion der Tiefe bestimmen. Ist die Zunahme der Geschwindigkeit mit der

Tiefe konstant $\frac{da}{dT} = \text{const}$, so ist bei ebener paralleler Schichtung auch der Krümmungsradius des Laufstrahles konstant, d. h. der Laufstrahl ein Kreisbogen. Bei konzentrischer Schichtung muß hierzu $\frac{1}{r} \frac{da}{dT}$ konstant sein, worin r den Abstand vom Erdmittelpunkt bezeichnet. Von 100 bis 1950 km Tiefe kann man schon in sehr großer Annäherung an die Wirklichkeit $\frac{1}{r} \frac{da}{dT}$ konstant setzen. Man kann dann von dort aus stufenweise fortschreiten. Bei dieser Annahme kommt man mit ganz einfachen Formeln zum Ziel.

Eine exakte Lösung der Aufgabe führt auf eine ABELSche Integralgleichung und erhebliche Rechenarbeit. H. WITTE (20) hat die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des HERGLOTZ-WIECHERTSchen Integrationsverfahrens zur Berechnung der Geschwindigkeit der Raumwellen eingehend untersucht. Auf Grund des neuesten Beobachtungsmaterials hat er sodann eine Neuberechnung durchgeführt. Die Hauptsprungfläche liegt danach bei 2600 km, eine weniger ausgesprochene bei 950 km Tiefe. a und b wachsen von 7,8 bzw. $4,4 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ in 50 km Tiefe auf 13,6 bzw. $7,1 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ in 2600 km Tiefe. In 2900 km Tiefe sinkt a plötzlich ab auf rund $10 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$; außerdem verschwindet die transversale Welle. Der Widerstand gegen Formänderung wird dort Null. Beachtenswert ist, daß die

Änderung der Longitudinalgeschwindigkeit $a = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}$ von 13,6 auf $10 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ gerade dem Verschwinden von G entspricht, daß also der Widerstand gegen Volumänderung und die Dichte unverändert geblieben ist. Dem plötzlichen Absinken des Wertes von a in 2900 km Tiefe entspricht eine starke Brechung des Laufstrahles zum Erdinnern hin. An der Erdoberfläche entsteht dadurch eine Schattenzone; in der Herdentfernung 12000—16000 km gelangt longitudinale Energie als direkter oder gebrochener Strahl nicht an die Erdoberfläche, wohl aber läuft ein longitudinaler Strahl als gebeugte Welle um den Erdkern herum.

Nach einer eingehenden Untersuchung von H. JUNG muß der Kernschatten auch schon bei einer stetigen Abnahme der Geschwindigkeit auftreten, wenn diese $\frac{da}{dr} > \frac{a}{r}$ ist. In 2900 km Tiefe ist dazu eine Abnahme von a um $0,4 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$ auf 100 km erforderlich. Entsprechende Bedingungen bestehen auch für die Zone des Schweigens bei Schall- und Radiowellen (20a).

2. Nahbeben und Fernsprengungen.

Die Ausbreitung der elastischen Wellen in den obersten Schichten bis etwa 50 km Tiefe sind sehr viel mannigfaltiger. Die Feinstruktur,

die geologische Schichtenfolge, macht sich in Geschwindigkeitsänderung, Brechung und Reflexion geltend. Die longitudinalen Fernbebenwellen haben Perioden von 5—10 sec, Wellenlänge von 40—80 km. In der Nähe der Bebenherde (bei Entfernungen Δ bis 1000 km) treten Perioden von 1 sec und Wellenlängen von wenigen Kilometern auf; bei Fernsprengung ($\Delta = 100$ km) Perioden von einigen Zehntelsekunden und Wellenlängen von einigen hundert Metern, bei Nahsprengungen noch kleinere. Nur die Nahbeben- und Sprengwellen werden daher durch die geologischen Schichten beeinflusst. Andererseits kann bei Nahbeben und

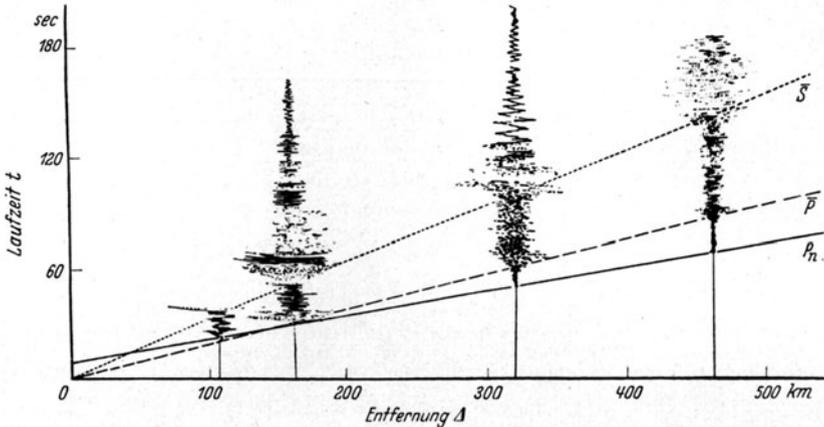


Abb. 20. Aufzeichnungen der direkten (\bar{P}) und gebrochenen (P_n) longitudinalen Wellen beim Tiroler Beben vom 8. 10. 30 und die zugehörige Laufzeitkurve. (Nach GRÄFE.)

Sprengungen innerhalb der einzelnen Schichten in sehr weitgehender Annäherung eine konstante Geschwindigkeit, also ein geradliniger Laufstrahl, angenommen werden. Für Entfernungen von einigen Hunderten von Kilometern hat die Erdkrümmung wenig Einfluß. Bei Nahbeben ist indessen der Einfluß der unbekanntten Herdtiefe recht beträchtlich. Bei Sprengungen sind Herdlage und Herdzeit (Sprengzeit) bekannt. Dadurch wird die Bestimmung der Geschwindigkeiten und Schichtdicken viel zuverlässiger als bei Nahbeben. Die Berechnung der Geschwindigkeit und Schichtdicken geschieht an der Hand der Laufzeitkurven (Näheres unter Nahsprengungen). Abb. 20 zeigt die Göttinger Laufzeitkurven aus Nahbeben $\Delta = 0-500$ km. Abb. 21 gibt die Laufzeitkurve für Fernsprengungen von 0—230 km. Letztere lagen meist in einem Profil südwärts von Göttingen. Die erste Schichtgrenze wurde in etwa $2\frac{1}{2}$ km Tiefe gefunden; oberhalb liegen geologische Schichten sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit, unterhalb herrscht eine sehr einheitliche Geschwindigkeit, $a = 5,7 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$. Diese Schicht reicht im Mittel bis 10 km Tiefe. Sie fällt nach Süden nach den Alpen hin ab. Sie besteht aus festen kristallinen, vorwiegend variskisch gefalteten Gebirgsresten. Darunter beginnt eine

Schicht von $a = 6,7 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$; sie reicht von 10–40 km Tiefe. Diese beiden Schichten sind durch Nahbeben und Fernsprengungen erfaßt. Die Fernsprengungen ermöglichen die systematische Feststellung der lokalen Schwankungen der Dicken und Tiefen dieser Schichten. Eine solche Feststellung fördert das Verständnis für die uns sonst verborgene Großtektonik unseres Landes, die letzthin für die jetzt vorhandene Oberflächen-gestalt, für das Relief verantwortlich ist. Die folgende Schicht unterhalb 40 km ist bisher nur durch Nahbeben erfaßt. Mit dieser Schicht beginnt der Untergrund, der auch unter Ozeanböden vorhanden ist.

Abb. 20 zeigt auch die Aufzeichnungen des Tiroler Bebens vom 8. 10. 30 in Chur, Zürich, Eger und Göttingen nach GRÄFE (12).

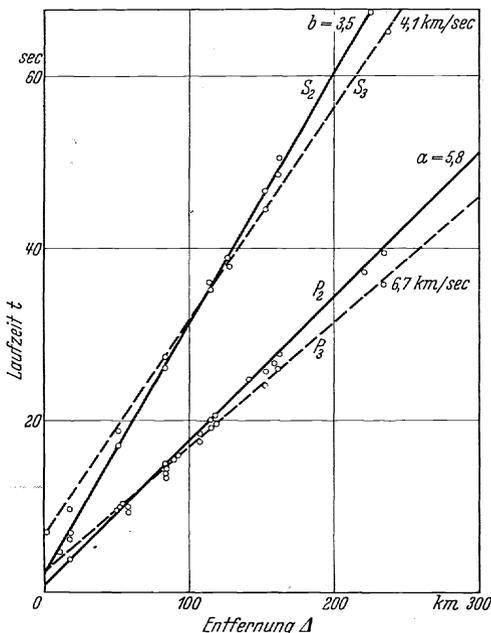


Abb. 21. Göttinger Laufzeitkurve der Fernsprengungen für P_2 , P_3 und S_2 , S_3 .

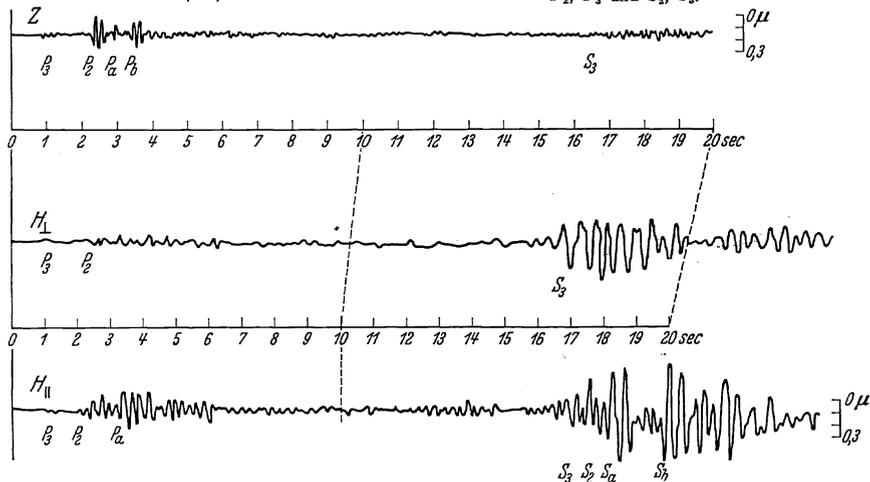


Abb. 22. Aufzeichnung einer Fernsprengung $\Delta = 112$ km in 3 Komponenten im Geophysikalischen Institut in Göttingen. 18. 6. 35. Die Zeitzählung beginnt rund 18 sec nach dem Sprengmoment.

Man erkennt, daß sich die longitudinale Welle P in zwei Teile aufspaltet, \bar{P} und P_* . Ein zwischen beiden liegender Einsatz P_* tritt in der

Abb. 20 nicht deutlich hervor. Die Verspätung von \bar{P} gegen P_n wächst proportional der Entfernung. \bar{P} und P_n sind zwei verschiedenen Schichten zuzuordnen, \bar{P} der oberen, ($\bar{a} = 5\frac{1}{2} \frac{\text{km}}{\text{sec}}$) und P_n der unteren, ($a_n = 8 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$). Abb. 22. zeigt die Aufzeichnung einer Steinbruchsprengung vom 18. 6. 35 in 112 km Entfernung südlich von Göttingen, aufgenommen in drei Komponenten. Man erkennt sehr wohl auch hier ähnlich wie bei Nahbeben, die Aufteilung der longitudinalen Welle P und der transversalen

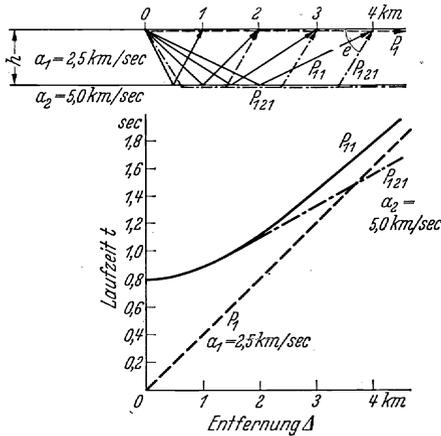


Abb. 23. Strahlengang (oben) und Laufzeitkurven (unten) schematisch, für zweischichtigen Untergrund (1 und 2) mit parallelen Grenzflächen. P_1 direkte Welle, parallel und nahe der Oberfläche; P_{11} reflektierte, P_{121} gebrochene Welle. ϵ Auftauchwinkel von P_{121} ; a_1 und a_2 Geschwindigkeit in 1 und 2; Δ Entfernung vom Sprengort.

S in mehrere Teile, die verschiedenen Schichten zuzuordnen sind. Diejenigen mit dem Index 2 und 3 entsprechen den Nahbebenwellen \bar{P} und P_* . Die Bodenbewegungen des ersten Einsatzes der P -Wellen beim Tiroler Beben betragen einige tausendstel Millimeter, bei der Steinbruchsprengung (Abb. 22) noch nicht ein zehntausendstel Millimeter. Eine zweckmäßige Wahl der Vergrößerung, der Eigenfrequenz und Dämpfung des Erschütterungsmessers ist erforderlich, um bei so geringer Bodenbewegung einen wenig gefälschten Einschwingvorgang und doch genügend große Aufzeichnung zu erhalten. Hier ist

der Schwingungsmesser, auch wegen seines stärkeren Vergrößerungsfaktors, dem Beschleunigungsmesser weit überlegen.

3. Nahsprengungen.

Die Ausbreitung der longitudinalen Stoßenergie kann in zweifacher Weise zu Aufschlüssen über die Bodenschichtung verwendet werden. Es können Laufzeiten gemessen werden für direkte, gebrochene und reflektierte Wellen, und es können aus den Amplituden der Bodenverrückung Richtungswinkel bestimmt werden. Letzteres erfordert Aufzeichnung in 3 Komponenten; zu ersterem genügt die Vertikalkomponente.

a) **Laufzeitverfahren.** Dies Verfahren wurde ausgearbeitet und zu praktischen, bergbaulichen Zwecken zuerst von L. MINTROP angewendet. Es ist heute in allen Teilen der Erde bei dem Aufsuchen nutzbarer Lagerstätten (z. B. Erdöl) in Gebrauch, in besonders großem Ausmaß auch bei der von der Reichsregierung 1934 angeordneten geophysikalischen Reichsaufnahme. Die Aufgabe ist hier nicht nur die Umgrenzung

bestimmter Salzhorste, sondern die Festlegung fortlaufender Leithorizonte, z. B. der oberen Kreide im ganzen erdölhöffigen Gebiet Norddeutschlands.

Abb. 23 zeigt schematisch den Strahlengang im Zweischichtenmedium ($1, 2$, wobei $a_2 > a_1$) mit parallelen Grenzflächen. P_1, P_{11}, P_{121} sind die direkte, reflektierte und gebrochene Welle. e' der Auftauchwinkel der gebrochenen Welle. Der Strahlengang der gebrochenen Welle ist für den Fall der Totalreflexion gezeichnet. Die gebrochene Welle läuft dann parallel der Grenzfläche im tieferen Medium mit der dort herrschenden Geschwindigkeit a_2 und sendet von dort aus fortlaufend Energie in das obere Medium unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion hinein. An der Grenzfläche zwischen 1 und 2 läuft also ein Sender mit der Geschwindigkeit a_2 entlang und sendet in das Medium 1 Wellen, die dort mit a_1 laufen. Es ist ein Vorgang analog dem, den wir beim Geschosknall beobachten, solange das Geschos mit Überschallgeschwindigkeit fliegt. An der Erdoberfläche wird folgende Bodenbewegung aufgezeichnet:

In nahen Sprengentfernungen wird die direkte Welle, die mit der langsameren Geschwindigkeit a_1 läuft, zuerst ankommen. In großer Entfernung wird der geometrisch längere Weg der gebrochenen Welle durch die größere Geschwindigkeit a_2 , mit der sie in der Schicht 2 läuft, überkompensiert. Sie wird vor der direkten Welle ankommen (21).

Abb. 23 zeigt weiter die zugehörigen Laufzeitkurven. Es sind gerade Linien für P_1 und P_{121} und ein Hyperbelast für P_{11} . Die Neigungen der Laufzeitgraden von P_1 und P_{121} geben die Geschwindigkeit im oberen und unteren Medium. Zwischen den Geschwindigkeiten, der Laufzeit für eine bestimmte Entfernung und der Tiefe der Grenzfläche bestehen einfache Beziehungen, aus denen sich die letztere ergibt. Für gebrochene Wellen gilt bei paralleler Schichtung

$$h = \frac{A_0}{2} \sqrt{\frac{a_2 - a_1}{a_2 + a_1}};$$

h = Tiefe der Schichtgrenze,

A_0 = Entfernung des Schnittpunktes der Laufzeitgraden für $t_{121} = t_1$.

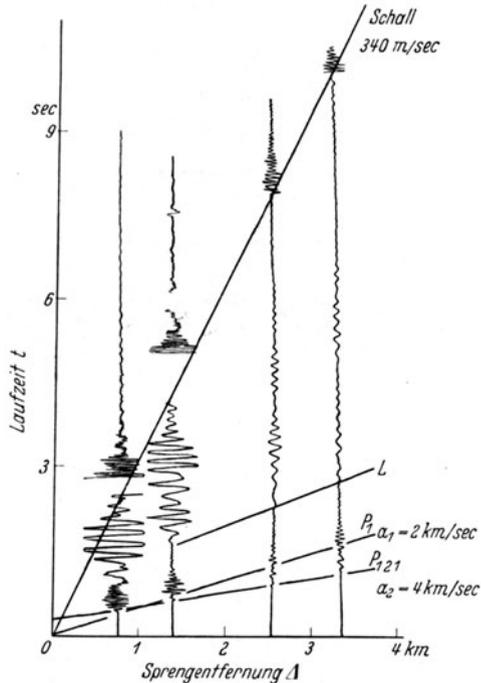


Abb. 24. Aufzeichnung direkter und gebrochener Wellen bei Nahsprengungen und zugehörige Laufzeitkurve. (Nach ANGENHEISTER.)

Für reflektierte Wellen gilt

$$h = \sqrt{\frac{t_{11}^2 a_1^2}{4} - \frac{\Delta^2}{4}}$$

Für geneigte Grenzflächen werden die Ausdrücke natürlich weniger einfach, besonders wenn mehr als zwei Schichten wirksam werden (22).

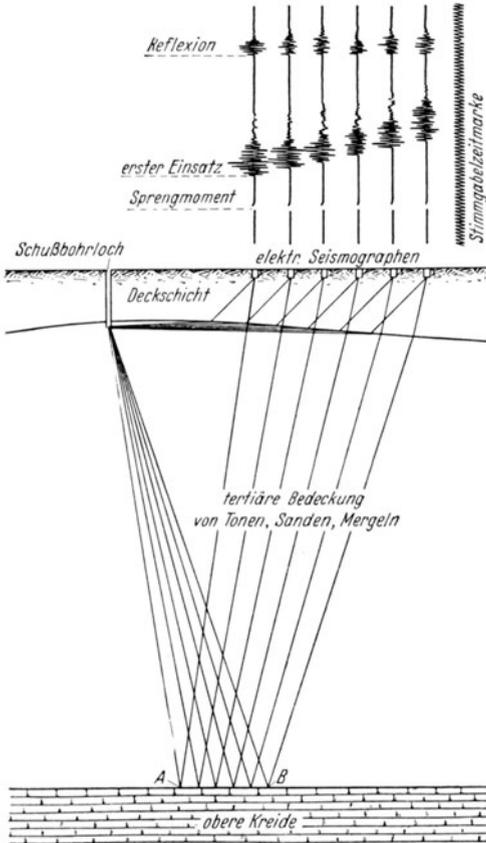


Abb. 25. Strahlengang und Aufzeichnung reflektierter Wellen. Schematisch. (Nach Seismos.)

In Abb. 26 sind die direkten und reflektierten Wellen wiedergegeben, die durch vier elektrische Erschütterungsmesser längs eines Profils in verschiedenen Abständen vom Sprengpunkt aufgezeichnet wurden. Die aufgenommenen Bewegungen wurden durch Kabel auf eine Zentralstation übertragen und dort durch vier Oszillographen auf demselben Aufnahmefilm aufgezeichnet. Die bei 0,750—0,756 sec aufgezeichneten Wellen entsprechen Reflexionen an der oberen Kante der oberen Kreide. Tiefen von 1 km sind ohne Schwierigkeiten zu erreichen. Eine ausführliche Erörterung der praktischen Schwierigkeiten beim Reflexionsverfahren hat C. A. HEILAND (27) gegeben.

b) **Richtwinkelverfahren.** Für P_1 besteht streifende Inzidenz. Für P_{121} ist $\sin i = \frac{a_1}{a_2}$ und $e' = 90^\circ - i$. Der scheinbare Auftauchwinkel e

Bei geneigten Schichtgrenzen ist es indessen notwendig, bergauf und bergab zu beobachten, da sich nur aus beiden zusammen die wahre Geschwindigkeit und die Schichtneigung ermitteln läßt (22a).

Abb. 19 zeigt Aufnahmen direkter (P_1, S_1) und reflektierter Wellen (P_{11}) auf einem Gletscher (19).

Abb. 24 zeigt Aufnahmen direkter (P_1) und gebrochener (P_{121}) Wellen in einem zweischichtigen Untergrund und ihre Laufzeitgraden.

Abb. 25 zeigt schematisch den Strahlengang reflektierter Wellen und die dazu gehörigen Aufzeichnungen.

des ersten Einsatzes von P_1 bzw. von P_{121} kann aus den Amplituden berechnet werden. H. K. MÜLLER (23) hat in der Abb. 27 für ein Sprengprofil die Laufzeitgrade für P_1 und P_{121} und den aus Amplituden

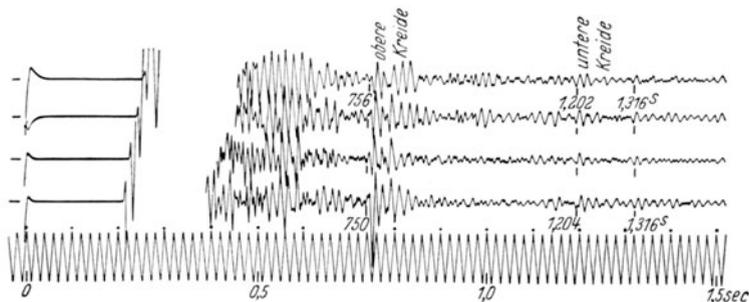


Abb. 26. Aufzeichnungen von Reflexionen an der oberen Kreide. (Nach SEISMOS.)

bestimmten scheinbaren Auftauchwinkel als Funktion der Entfernung aufgetragen. In der Entfernung des Schnittpunktes der beiden Laufzeitgraden fällt im Sprengbild der Einsatz von P_{121} und P_1 zusammen. In kürzerer Entfernung kommt P_1 , in größerer P_{121} zuerst an. Der scheinbare Auftauchwinkel ist dementsprechend bei der steil von unten kommenden P_{121} -Welle größer als beim streifenden Einfall der P_1 -Welle. Nach der Theorie müßte er im ersten Falle etwa 63° , im zweiten 19° betragen. Die erwartete sprunghafte Änderung tritt sehr deutlich hervor. Bei Neigung der Grenzschicht gegen die Erdoberfläche lassen sich die beiden die Neigung bestimmenden Winkel (Einfallen und Streichen der Schicht) aus den Amplituden von P_{121} berechnen. Theoretisch ist dies eingehend von BUNGERS (24), theoretisch und praktisch an mehreren Sprengprofilen von M. KAMEL (25) und F. FALTAS (26) untersucht worden.

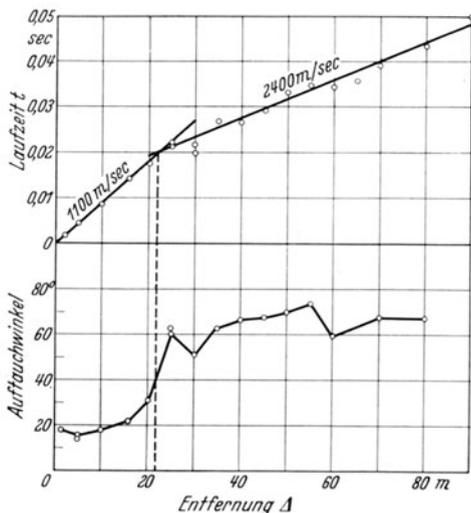


Abb 27. Laufzeitkurve (oben) und Auftauchwinkel (unten) als Funktion der Entfernung vom Sprengort. (Nach MÜLLER.)

Die Richtung der reflektierten Strahlen läßt sich grundsätzlich auch aus den 3 Komponenten der Aufzeichnungen für P_{11} bestimmen. Ihre Rückwärtsverlängerungen treffen sich im Spiegelungspunkt der Strahl-

quelle (Sprengung). Die reflektierende Schicht steht senkrecht auf der Verbindungslinie Strahlquelle—Spiegelungspunkt und halbiert diese Verbindungslinie. Praktisch ist dies Verfahren nur anwendbar, wenn die Einsätze von P_{11} genügend genau feststellbar sind, d. h. wenn die Bewegungen infolge von P_1 und P_{121} genügend abgeklungen sind. Dann folgt aus den Amplituden und den Beobachtungsentfernungen Lage (Streichen und Einfallen) und Tiefe der reflektierenden Schicht.

IV. Physikalische Natur und Ausbreitung der Oberflächenwellen.

1. Theoretische Untersuchungen.

In den Aufzeichnungen von Erdbeben und Sprengungen treten nach den bisher besprochenen ersten Einsätzen der Raumwellen gut ausgebildete, fast sinusförmige Schwingungen auf, die L -Wellen, deren Perioden und Amplitude groß sind im Verhältnis zu denen der ersten Einsätze. Die Laufzeitkurve dieser Erdbebenwellen war auch für sehr große Entfernungen (10000 km und mehr) gradlinig im Gegensatz zu den gekrümmten Laufzeitkurven der P - und S -Wellen bei Fernbeben. Dies ist ohne sehr unwahrscheinliche Annahmen wohl nur dann verständlich, wenn die L -Wellen mit konstanter Geschwindigkeit längs der Erdoberfläche laufen. Auf diese wird ja die Laufzeitkurve bezogen. Man nennt sie daher Oberflächenwellen. Von den mancherlei möglicher Oberflächenwellen, auf die ULLER hingewiesen hat (28a), sind zwei besondere Typen beobachtet worden, RAYLEIGH-Wellen und erzwungene und freie Schichtschwingungen. Bei den Raumwellen sind die Vorgänge der Ausbreitung (Geschwindigkeit, Reflexion, Brechung, Lage der Verückung) einigermaßen geklärt. Bei den Oberflächenwellen ist dies in diesem Maße jetzt noch nicht erreicht. Offenbar ist die Deutung der L -Wellen bei der Stoßerregung durch Erdbeben und Sprengungen infolge der Mannigfaltigkeit der Schichtung sehr erschwert. Harmonische Anregung durch Maschinenschwingungen haben hier bereits einige sehr wertvolle Klärungen gebracht, doch stehen unsere Versuche noch ganz in Anfang.

Sehr wichtig für das Verständnis der Oberflächenwellen sind die Untersuchungen über Plattenschwingungen, die schon von RAYLEIGH LAMB, LOVE begonnen wurden, und die jüngst durch K. MARGUERRE (28) fortgesetzt wurden, der die Wellenausbreitung in kontinuierlich gestützten Platten untersucht, und zwar für starre und nichtstarre Unterlage.

Bei der Behandlung der Wellenausbreitung in beiderseits freien Platten geht man davon aus, daß die Spannungen in den freien Oberflächen verschwinden und betrachtet zunächst die Schwingungen, die symmetrisch zur Mittelebene der Platte erfolgen. Die Ausdehnung der Platte parallel zu dieser Ebene wird allseitig unendlich angenommen

Die Frequenzgleichung, die die Ausbreitungsgeschwindigkeit c mit der Frequenz oder auch mit der Wellenlänge λ verbindet, lautet dann

$$4f^2 r s \mathfrak{Tg} r \frac{d}{2} = (k^2 - 2f^2)^2 \mathfrak{Tg} s \frac{d}{2}; \quad \mathfrak{Tg} = \text{tangens hyperb.}$$

Darin bedeutet d die Plattendicke. Es sei die Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$c = \frac{\lambda_c}{T_c} = \frac{\rho}{f}, \quad \text{worin} \quad \rho = \frac{2\pi}{T_c} \quad \text{und} \quad f = \frac{2\pi}{\lambda_c};$$

$$\text{ferner} \quad k^2 = \rho^2 \frac{Q}{G} = \frac{\rho^2}{b^2}; \quad h^2 = \frac{\rho^2}{a^2} = \frac{\rho^2 Q}{G} \frac{m}{2(m-1)}$$

$$\text{und} \quad s^2 = f^2 - k^2; \quad r^2 = f^2 - h^2.$$

m ist hier der POISSONSche Koeffizient.

Für $f < k$ wird s imaginär und $\mathfrak{Tg} i s \frac{d}{2} = i \text{tg} s \frac{d}{2}$ (Entsprechendes gilt für $f < h$). Da $\text{tg} s \frac{d}{2}$ mehrfach zwischen $-\infty$ und $+\infty$ pendeln

kann (wie oft, hängt von d ab), so gibt die Lösung jetzt mehrere Wurzeln, d. h. in der Schicht können mehrere Knotenlinien auftreten, und zwar müssen die Abstände der Knotenlinien in ganzzahligem Verhältnis zur Schichtdicke stehen. Das Auftreten von Knotenflächen ist jedoch für eine bestimmte Frequenz an eine gewisse Mindestdicke gebunden, an $d \geq \frac{\lambda}{2}$. Für sehr dicke Platten (im unendlichen Halbraum) könnten die Abstände der Knotenlinien beliebig groß werden und damit alle Geschwindigkeiten auftreten. Der Grenzfall $f > k$, für den die hyperbolische Tangente reell ist, besitzt keine Knotenfläche. Ihm entspricht die RAYLEIGH-Welle.

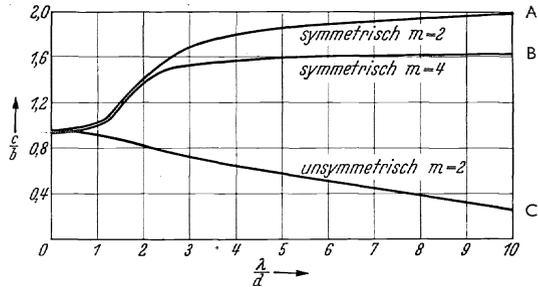


Abb. 28. Zusammenhang zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit c und Wellenlänge λ in unendlich ausgedehnten Platten der Dicke d .

Die Grenzfälle lassen sich verhältnismäßig leicht überschauen. Für sehr dünne Platten (d klein gegen λ) wird angenähert $k^4 = 4f^2(k^2 - h^2)$ und $c^2 = \left(\frac{\lambda_c}{T_c}\right)^2 = 2 \frac{m}{m-1} b^2$. Für die beiden Grenzfälle $m = 2$ und $m = 4$ wird $c = 2b$ und $c = 1,63b$.

Für sehr dicke Platten (d groß gegen λ , unendlicher Halbraum) wird $4f^2 r s = (k^2 - f^2)^2$, das sind RAYLEIGH-Wellen. Für $m = 2$ und 4 wird $c = 0,96b$ und $0,92b$.

Die fest aufliegende starre Platte, an deren unterer Grenze eine Horizontalverschiebung nicht übertragen wird, kann angesehen werden als die eine Hälfte einer beiderseitig freien Platte, da ja in deren Mittelebene eine Knotenfläche liegt. Abb. 28 zeigt für symmetrische (A und B)

und für unsymmetrische (C) Schwingungen den Zusammenhang zwischen c und $\frac{\lambda_c}{d}$, und zwar gilt A für $m = 2$; B für $m = 4$ und C für $m = 2$.

Die auf elastischer Unterlage 2 aufliegende Platte 1 überträgt die Verrückungen an ihrer unteren Grenzfläche auf die Unterlage, die dadurch mitschwingt. Dieser Fall ist schon von LOVE behandelt und später von JEFFREYS (29) und STONELEY. Wenn $b_2 > b_1$ ist und in der Unterlage die Amplitude schnell mit der Tiefe abnimmt, so lautet die Frequenzgleichung: [Index o und u beziehen sich auf die obere Schicht (Platte) und die Unterlage.]

$$\frac{2\pi}{\lambda} = s \sqrt{\frac{b_o^2}{b_u^2 - b_o^2} + \frac{G_o}{G_u} \frac{b_u^2}{b_u^2 - b_o^2} \operatorname{tg}^2 s d}; \quad c = b_o \sqrt{1 + \frac{s^2 \lambda^2}{4\pi^2}}$$

Auch hier hängt die Geschwindigkeit von $\frac{\lambda}{d}$ ab und außerdem von der Schergeschwindigkeit im oberen und unteren Medium. Für sehr kleine λ gegen d wird $c = b_o$, für sehr große λ gegen d wird $c = b_u$. Gerade diese Grenzfälle; daß kurze Wellen (gegen d) nur im oberen, lange nur im unteren Medium fortschreiten, sind physikalisch leicht begreiflich.

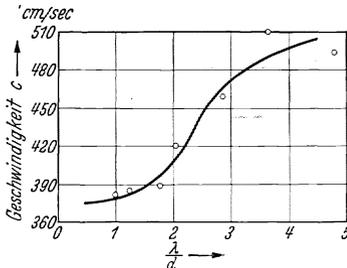


Abb. 29. Oberflächenwellen in Agar-Agar. Geschwindigkeit c als Funktion von $\frac{\lambda}{d}$. (Nach Tsuboi.)

Die Theorie liefert auch die Richtung der Verrückung. Für RAYLEIGH-Wellen liegt sie parallel zur Einfallsebene der Erregung (a - oder b -Welle). Die Schwingung ist elliptisch, $\frac{Z}{H} = 1,5$, und erfolgt also senkrecht zur Erdoberfläche und parallel zur Fortschreitungsrichtung.

Bei Schichtschwingungen auf elastischer Unterlage erfolgt die Bewegung an der Erdoberfläche parallel zu ihr und quer zur Fortschreitungsrichtung, also ohne Vertikalverrückung.

Experimentell wurden Oberflächenwellen von T. TERADA und CH. Tsuboi (30) untersucht. Sie erregten eine Schicht aus Agar-Agar künstlich durch eine harmonisch bewegte Platte. Um Reflexionen zu vermeiden, waren die Wände mit Wolle ausgekleidet. Das Gefäß war $20 \times 20 \times 80$ cm groß.

Die Abnahme der Amplitude mit der Tiefe ergab in relativem Maß

Tiefe in cm	0,5	1,5	3,0	4,5	6,0	10	20
Amplitude	100	82	50	21	3	0	0

Die Wellenlängen betragen 6—8 cm. Es sind also Oberflächenwellen, deren Amplitude in der Tiefe einer Wellenlänge auf wenige Prozent herabsinkt. In einem Zweisichtenmedium (Agar-Agar von der Konzentration 1,6 und 2,4%) beobachtete man eine Zunahme der Geschwindigkeit mit wachsenden $\frac{\lambda}{d}$ von 360 auf $500 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ (Abb. 29).

Elastische Ultraschallschwingungen in durchsichtigen Körpern wurden durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht erkennbar. Im durchfallenden

Licht entstehen die Interferenzen als Folge der elastischen Raumwellen. In dem an der Oberfläche der Festkörper reflektierten Licht müssen die elastischen Oberflächenwellen sichtbar werden.

2. Beobachtungen an Erdbeben.

Bei den Aufzeichnungen der Fernerdbeben werden RAYLEIGH-Wellen L_R und Schichtschwingungen L_Q häufig beobachtet. Wegen ihrer wenig verschiedenen Laufgeschwindigkeit $L_R=0,96b$ bzw. $0,92b$ und $L_Q=b$ treten sie meist gleichzeitig auf und vermischen sich. Nur wenn das Azimut des Herdes nahe zusammenfällt mit der Schwingungsrichtung der einen Horizontalkomponente, dient die Dreikomponentenstation als Analysator der Bodenschwingung, und sie sind deutlich getrennt (Abb. 30). In der Abb. 30 ist die Vergrößerung der Z-Komponente rund 10mal kleiner als die der H-Komponente. L_R und L_Q sind deutlich zu unterscheiden. Die ersteren schwingen im Azimut des Herdes (NS) und in der Vertikalen Z. Die letzteren senkrecht dazu nur in EW. Die Querwellen L_Q zeigen Dispersion. An der Station kommen zuerst die längeren Perioden an.

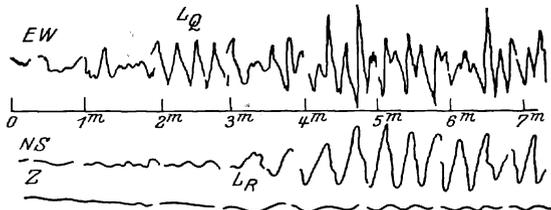
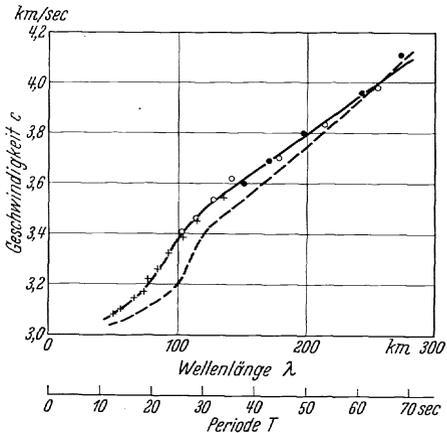


Abb. 30. L_Q -Schichtschwingungen in EW und L_R -RAYLEIGH-Wellen in NS und Z bei einem Beben im Ochozkischen Meer, aufgenommen in Samoa. $\Delta = 72^\circ$; Azimut des Herdes $N 20^\circ W$. (Nach ANGENHEISTER.)

Die Abb. 31 zeigt die Auswertung Göttinger Aufzeichnung von Querwellen bei 3 Erdbeben. + Nordsibirien, $\Delta = 5560$; $Az = N 20^\circ E$; nur EW-Komp. verwendet. o Kwen-Lun, $\Delta = 5950$; $Az = N 80^\circ E$, nur NS-Komp. verwendet. ● Kwen-Lun, $\Delta = 5950$; $Az = N 80^\circ E$, nur NS-Komp. verwendet. (Nach ROHRBACH.) --- c als Funktion von T . — c als Funktion von λ .



Die Abb. 31 zeigt die Auswertung von 3 Erdbeben (Δ 5600—6000 km entfernt). Aus den Laufzeiten vom Entstehungsort bis zur Station läßt sich c für jede einzelne Periode berechnen. Statt dessen kann man auch eine bestimmte Periode von einer Station zur nahenachbarten verfolgen und daraus ihre Geschwindigkeit ableiten. Beide Methoden führen zu nahe gleichen Resultaten.

Bei den Beben der Abb. 31 verlaufen die kürzesten Wellen $\lambda = 50$ km nur in der oberen Schicht mit der Geschwindigkeit $c_0 = 3,1 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$; die längsten $\lambda = 270$ km vorwiegend in der unteren mit der Geschwindigkeit $c_u = 4,1 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$.

Die Abb. 32 gibt die theoretische Dispersionskurve für diese beiden Grenzgengeschwindigkeiten und für eine Dicke der oberen Schicht von $d = 17$ und $d = 20$ km. Die beobachtete Dispersionskurve liegt zwischen beiden. Das berechtigt zur Annahme, daß die gesuchte Dicke der Schicht zwischen 17 und 20 km liegt (in Rußland, Sibirien). Die zur Berechnung

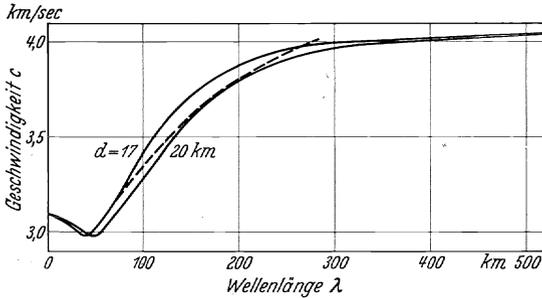


Abb. 32. Dispersionskurven der Querwellen. — Berechnet für $d = 17$ und 20 km. - - - beobachtet (Nach ROHRBACH.)

nötige Dichte konnte aus anderen geophysikalischen Beobachtungen zu $\rho_o = 2,7$ und $\rho_u = 3,0$ geschätzt werden (31). Die Dispersionskurven für Wellenwege in Kontinenten und in Ozeanböden sind sehr verschieden. Die Werte für c_o sind im Ozeanboden höher. Die Werte für c_u sind in

beiden Fällen gleich, d. h. die untere Schicht ist unterm Ozean und Kontinent dieselbe, die oberste verschieden. Auch in den verschiedenen Teilen der kontinentalen Blöcke ergeben sich unterschiedliche Geschwindigkeiten und Dicken. In alten konsolidierten Gebirgen ist c

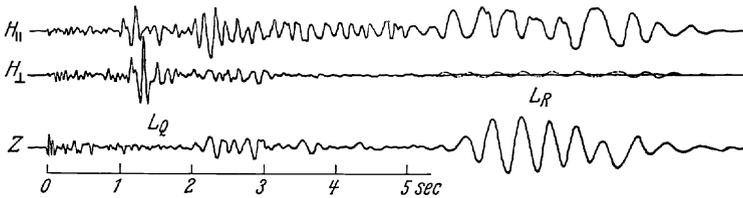


Abb. 33. Bodenbewegung bei einer Sprengung, aufgenommen in 3 Komponenten $d = 5,8$ km. Vorne zwischen 1 und 2 sec Schichtwellen ohne Bewegung in Z; am Ende bei 6 sec RAYLEIGH-Wellen ohne Bewegung in H_{\perp} . (Nach MÜLLER.)

größer als in den jüngeren. Für die Schwingungsdauer $T = 20$ sec ist in Palaeo-Europa $c = 3,5$, in Neo-Europa $= 2,8$; im Himalaja $= 3,0$; in Fennosarmatien $= 3,5 \frac{\text{km}}{\text{sec}}$. Die Dicke beträgt im Himalaja 60, in den Alpen 45, in Mitteleuropa 30 km (31a). Ob c Phasen- oder Gruppengeschwindigkeit bedeutet, ist umstritten.

3. Beobachtungen bei Sprengungen.

Der Sprengstoß regt den Untergrund auch zu Wellen an, die die Eigenschaften der Oberflächenwellen zeigen.

Abb. 33 zeigt die Aufzeichnung einer Sprengung in 3 Komponenten in 5,8 km Entfernung (32). Die Vergrößerung war für alle 3 Komponenten nahe gleich, und zwar 20000. Bei L_Q zeigen nur die beiden Horizontal-

komponenten Bewegung, und zwar die Komponente senkrecht zur Schußrichtung H_{\perp} die stärkste. Die Vertikalkomponente Z zeigt nichts von dieser Bewegung, es ist also eine reine Horizontalbewegung, eine Scherbewegung einer Schicht (Schichtschwingung). Bei L_R treten RAYLEIGH-Wellen auf, und zwar zeigt jetzt die H_{\perp} Ruhe. Die Horizontal-komponenten parallel zur Schußrichtung H_{\parallel} und Z zeigen schön ausgebildete, relativ langsame Schwingungen großer Amplitude $n = 2,5$; $c = 750 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Auch in geringeren Entfernungen 450 m und bei kleineren Sprengladungen 5 kg konnten im elastisch sehr harten Muschelkalk RAYLEIGH-Wellen von $n = 8$; $c = 700 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ beobachtet werden (32).

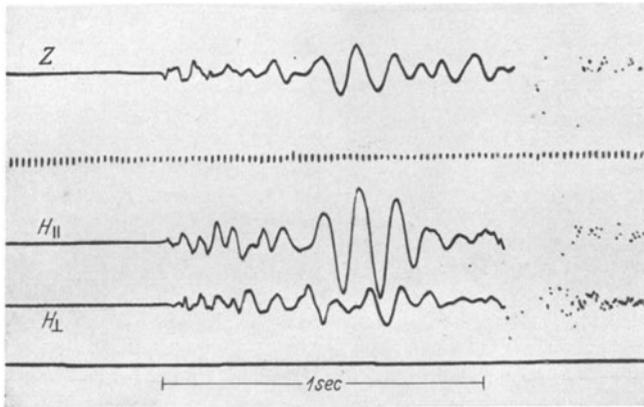


Abb. 34. RAYLEIGH-Wellen im Muschelkalk bei Göttingen. $\Delta = 450$ m; gut ausgebildet in Z und H_{\parallel} . (Nach MÜLLER.)

Abb. 34 zeigt wieder große Bewegung in H_{\parallel} und Z und relative Ruhe in H_{\perp} . Es kann somit nicht daran gezweifelt werden, daß RAYLEIGH-Wellen durch Stoßerregung im Untergrund künstlich erzeugt werden.

4. Freie Schichtschwingungen.

In Aufzeichnungen von Fernerdbeben treten gegen Ende der Bewegung sinusförmige Schwingungen auf, die eine konstante Periode aufweisen. Die Periodenlänge scheint dabei vom Wege abzuhängen. Wellen, die unter Nordasien laufen, haben eine kleinere Periode (etwa 12 sec) als solche, die ihren Weg unter dem Atlantik nahmen (18 sec). Diese Schwingungen können stundenlang andauern. Wenn es freie Schwingungen einer Platte sind, die auf sehr beweglichem Untergrund lagert, so ergibt sich die Plattendicke zu 40–60 km. Wird die Platte unten festgehalten, so ergibt sich für ihre Dicke nur etwa die Hälfte. Auch die durch Brandung erzeugte Mikroseeismik gehört wohl zu diesen freien Eigenschwingungen. Die Periode ist hier wesentlich kleiner (3–8 sec), was auf geringere Plattendicken deutet. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist bisher

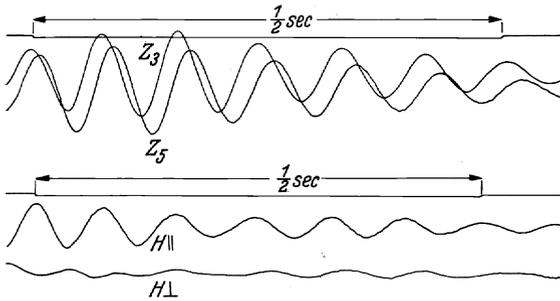


Abb. 35. Freie Eigenschwingung des Untergrundes, angeregt durch Sprengung in 160 m Entfernung. Eigenfrequenz und Dämpfung des Bodens 11,8 Hz und 1,12 : 1. Für Z_3 , $H_{||}$, H_{\perp} ist $n_0 = 5$ Hz und $\alpha = 1$. Für Z_2 ist $n_0 = 14$ Hz $\alpha \sim 1$. (Nach KÖHLER.)

nicht bekannt. Zur Zeit wird sie mit langperiodigen transportablen Erschütterungsmessern ($T_0 = 8$ sec) in Göttingen untersucht. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Eine andere Schichtschwingung der Erdkruste wird durch den Einfall der Longitudinalwellen von Fern- und

Nahbeben an der Erdoberfläche erregt. Auch hier ist eine Periode von etwa 5 sec bevorzugt. Außerdem treten Wellen der Periode 1,2 sec auf, die R. KÖHLER feststellte.

Eine weitere sehr gut ausgesprochene Periode liegt bei Nahbebenaufzeichnungen in Göttingen zwischen 0,3 und 0,4 sec. Diese findet sich auch bei den großen Steinbruchsprengungen in Hessen in kleinen (1 km) wie auch in großen (100 km) Abständen vom Sprengort. Auch wird sie in Göttingen beim Aus- und Anlaufen von Maschinen als Resonanzschwingung erregt, wenn die Maschinenperiode diesen Bereich durchläuft (34).

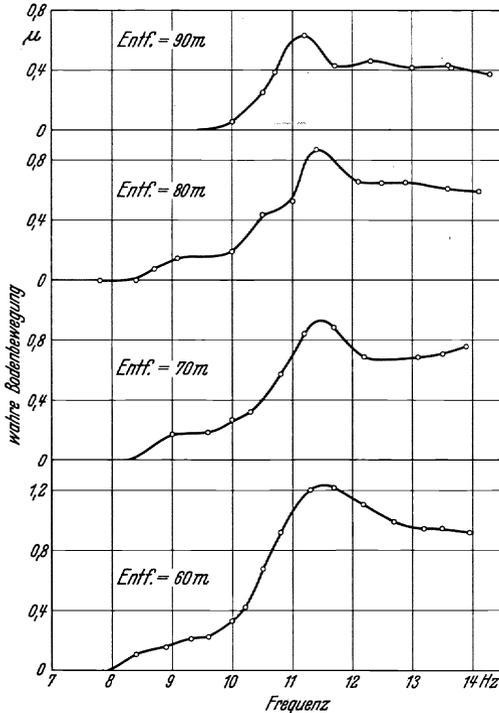


Abb. 36. Resonanzmaximum desselben Bodens wie in Abb. 35 angeregt durch die Schwingmaschine in verschiedenen Entfernungen. Eigenfrequenz des Bodens bei 11,5 Hz. (Nach KÖHLER.)

Die Amplituden all dieser Eigenschwingungen des Bodens betragen wenige tausendstel Millimeter. Die zur Periode 0,34 sec zugehörige Schichtdicke d konnte KÖHLER aus dem Unterschied der Periode im Tal und auf dem Berge und aus der zusätzlichen Höhe des Berges berechnen. Es ergab sich

$d = 2$ km, ein Wert, der mit der Mächtigkeit des Deckgebirges bei Göttingen übereinstimmt, der aus Fernsprengungen abgeleitet wurde.

Abb. 35 und 36 zeigen für eine Bodenschicht im Leinetal dieselbe Eigenfrequenz von 11,5 Hertz. Abb. 35 zeigt diese Schwingung angeregt durch einen Sprengschuß; Abb. 36 das Resonanzmaximum, angeregt durch eine Schwingmaschine. Hier handelt es sich um eine Schwingung einer sehr dünnen Schicht von nur wenigen Metern (35). Der Boden enthält Schichtungen, die durch so ausgesprochene Grenzflächen, vertikale, vielleicht auch horizontale, getrennt sind, daß sie eigenschwingungs-

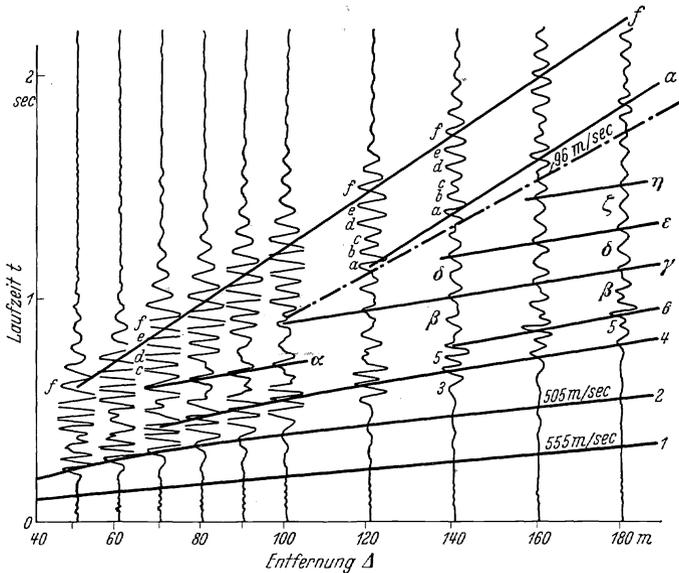


Abb. 37. Aufzeichnungen von Sprengungen auf einem mehrfach geschichteten Boden im Leinetal bei Göttingen. (Nach KÖHLER.)

fähige Gebilde darstellen. Ihre Eigenfrequenzen hängen dann von ihren Dimensionen und von der Natur und Geschwindigkeit der Welle ab. Am einfachsten ist die Vorstellung, daß am Erregungsort, durch Erdbeben oder Sprengstoß, Energie ausgesandt wird, die als Druck- und Scherwelle bis zur Grenzfläche läuft und durch Reflexion zwischen ihr und der Erdoberfläche hin- und herpendelt. Zuweilen treten in den *P*- und *S*-Wellen der Erdbeben und der Sprengungen zwei Perioden auf, die sich verhalten wie die Druck- und Schergeschwindigkeit. Bei Sprengungen wurde gefunden $T_b : T_a = 0,37 : 0,20 = 1,85$ und $a : b = 5,9 : 3,4 = 1,74$ (36).

Diese Anschauungen finden eine gewisse Bestätigung in der eingehenden Analyse, die R. KÖHLER (33) jüngst an einer Reihe von Sprengungen auf mehrfach geschichtetem Boden im Leinetal bei Göttingen vorgenommen hat.

Abb. 37 zeigt sehr deutlich mehrere Gruppen von Oberflächenwellen. Die Laufzeit jedes einzelnen Umkehrpunktes wurde bestimmt. Abb. 38

zeigt die zugehörigen Laufzeitkurven. Auch hier erkennt man zusammengehörige Gruppen, darunter solche, in denen die Laufzeitkurven zueinander parallel verlaufen. Die Periode der ersten Wellengruppe beträgt 0,115 sec und entspricht genau der Zeit, die eine Scherwelle braucht,

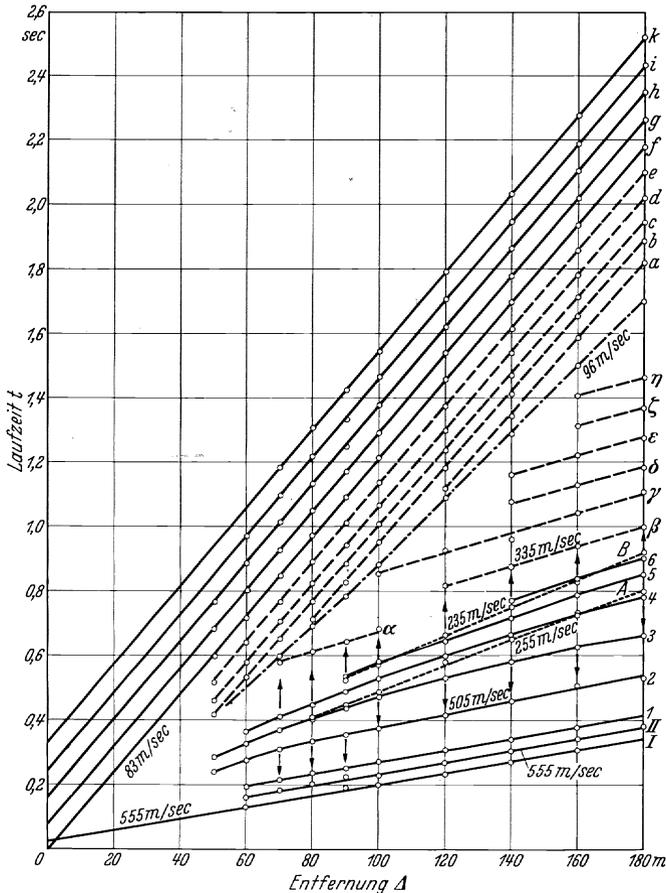


Abb. 38. Laufzeitkurven der Scherwellen für jeden Umkehrpunkt der sinusförmigen Schwingungen in Abb. 37. (Nach KÖHLER.)

um den Weg von der Oberfläche bis zu der wohl ausgesprochenen Schichtgrenze, die hier in 10,6 m lag, hin und zurück zu durchlaufen. Vor diesen Oberflächenwellen treten wohl ausgebildete Druckwellen auf, die in der verkleinerten Abbildung leider kaum erkennbar sind; ihre Periode beträgt 0,026 sec. Das ist die Laufzeit der Druckwelle für denselben Weg hin und zurück. Die Sprengstelle sendet also mit diesen beiden Frequenzen. Da die Dämpfung des Bodens hier, wie Abb. 35, zeigt für Scherwellen recht gering ist, so klingen diese Schwingungen erst allmählich ab. Sie laufen in jeder Schicht, in der oberen, wie in einer unteren,

gesondert mit der dort herrschenden Geschwindigkeit. Da diese in der unteren Schicht größer ist, eilen sie dort vor und übertragen dabei fortlaufend ihre Bewegung auf die obere Schicht (wie bei P_{121} analog zum Geschoßknall). Die Bewegungen, die diesen verschiedenen Wellenzügen entsprechen, überlagern sich in der Erdoberfläche. Der schneller laufende Wellenzug schiebt sich dabei durch den langsameren hindurch. Dadurch müssen sich Interferenzen ausbilden, besonders in der Nähe der Sprengstelle; in größerer Entfernung haben sich die einzelnen Wellenzüge infolge ihrer verschiedenen Geschwindigkeit bereits getrennt. Die Abb. 37 und 38, die zu solchen Anschauungen führen, zeigen gleichzeitig, wie verwickelt und mannigfaltig die Fortpflanzung eines Stoßes im mehrschichtigen Untergrund sein kann.

Viel einfacher und klarer werden diese Vorgänge der Überlagerung und Interferenzbildung bei den systematischen Versuchen mit harmonischer Erregung des Bodens durch Schwinger, die jetzt beschrieben werden sollen.

V. Sinusförmige erregte Bodenwellen (Maschinenwellen).

Unter I. 1. wurde ein Schwinger beschrieben, der dazu dient, dem Boden sinusförmige Bewegung von gewollter und von Fall zu Fall verschiedener Frequenz und Amplitude aufzuzwingen.

1. Die Überlagerung von Wellenzügen.

Die Natur dieser durch Maschinenschwingung erzeugten Bodenwellen ist noch nicht völlig geklärt. Eingehende Untersuchungen darüber wurden seit Herbst 1933 gemeinsam von der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik (Degebo) an der Technischen Hochschule Berlin und dem Geophysikalischen Institut in Göttingen ausgeführt (37). Sie sind noch nicht abgeschlossen. Auf ältere Arbeiten sei hingewiesen (40).

Die Geschwindigkeit dieser Wellen ist so klein, daß sie kaum longitudinale Wellen sein können. Ihre Schwingungsebene ist oft wegen Überlagerung reflektierter Wellen unsicher, so daß eindeutige Schlüsse zunächst sehr schwierig sind. Manches deutet darauf, daß Plattenschwingungen vorliegen. Dispersion tritt in einzelnen Fällen deutlich auf, in anderen Fällen, in einschichtigem Untergrund, ist eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Frequenz nicht vorhanden. Die Geschwindigkeit dieser Maschinenwellen, über deren physikalische Natur hier also noch nichts Endgültiges gesagt wird, soll mit v bezeichnet werden.

Setzt man die Gesetze der Wellenausbreitung, insbesondere der Überlagerung zweier Wellenzüge voraus, so kann man etwa folgende Vorgänge erwarten, die im großen ganzen durch die Beobachtung bestätigt werden.

1. Der Untergrund sei homogen. (Die Wellen sollen nur die oberste Schicht erfassen.)

Die Geschwindigkeit ist dann für den ganzen zur Verfügung stehenden Frequenzbereich (8—40 Hertz) konstant (Abb. 39).

2. Der Untergrund ist geschichtet. (Die Wellen sollen die beiden obersten Schichten erfassen.)

a) Sendet der Sender eine bestimmte konstante Frequenz, so interferieren an der Erdoberfläche direkte, reflektierte und gebrochene Wellen alle von der gleichen Frequenz. Längs des Profils bilden sich ortsfeste Maxima und Minima der Amplitude der kombinierten Welle. Für $n > 16$ Hertz wurden sie von A. RAMSPECK beobachtet (Abb. 42). Da sich an einem festgehaltenen Ort des Profils die gleichen Frequenzen stets mit derselben Phasendifferenz überlagern, muß der Boden dort sinusförmig mit konstanter Frequenz und Amplitude schwingen.

b) Der Sender soll jetzt nacheinander stufenweise verschiedene Frequenzen $n_1, n_2, n_3 \dots$ alle mit derselben konstanten Amplitude senden; innerhalb der einzelnen Stufen ist die Frequenz aber konstant. Beim Übergang von einer Senderstufe n_1 zur anderen n_2 ändert sich längs des Profils der Abstand der Maxima und Minima der Interferenzen. Dies konnte beobachtet werden (Abb. 42). Am festen Ort ändert sich beim Übergang des Senders von n_1 zu n_2 die Phasendifferenz der direkten und reflektierten bzw. gebrochenen Welle, die ja außer vom Laufzeitunterschied auch von den Frequenzen abhängt. Dadurch ändert sich am festen Ort die Amplitude der kombinierten Welle. Man beobachtet daher am festen Ort beim stufenweisen Durchlaufen des Frequenzbereiches Schwebungen der Amplitude. Dies Schwebungsintervall muß mit wachsender Entfernung sinken. Auch dies wurde durch die Aufzeichnungen bestätigt, wenn $n > 16$ Hertz war (Abb. 41). Bei niederen Frequenzen 6—16 treten am festen Ort die Schwebungen weniger deutlich hervor, doch zeigen die Geschwindigkeiten eine starke Abhängigkeit von der Frequenz (Dispersion) (Abb. 40).

c) Der Sender sendet Frequenzen, die sich kontinuierlich ändern (An- und Auslaufen der Schwingmaschine). Im geschichteten Untergrund erreichen die direkten und reflektierten bzw. gebrochenen Wellen den Empfänger nach verschiedenen Laufzeiten und daher mit verschiedener Frequenz. Die Überlagerung der beiden ungleichen Frequenzen erzeugt am Empfänger Schwebungen. Dies konnte beobachtet werden (Abb. 45).

Beim zweischichtigen Untergrund haben wir also zwei Wellenzüge, die mit verschiedener Geschwindigkeit fortschreiten und sich an der Erdoberfläche überlagern. Bei konstanter Frequenz entstehen dadurch längs des Profils ortsfeste Maxima und Minima (Interferenzen), bei stufenweiser Frequenzänderung am festen Ort Schwebungen der Amplitude.

Wichtig für die Beurteilung dieser Vorgänge ist besonders die Theorie der Schwebungen, und zwar sowohl durch Überlagerung stationärer wie auch nichtstationärer Teilschwingungen. Die Theorie der Schallaus-

breitung behandelt die Überlagerung von Wellen konstanter Geschwindigkeit, aber verschiedener Frequenz. Sind die Frequenzen wenig verschieden, so ergeben sich die bekannten wohl ausgesprochenen Schwebungsbilder, die in großer Annäherung auch durch sehr einfache Schwebungsformeln beschrieben werden können. Sind die Frequenzen stark verschieden, so sind die Schwebungsbilder weit verwickelter.

Bei den oben besprochenen erzwungenen Bodenschwingungen in zweischichtigem Untergrund ist die Frequenz konstant und die Geschwindigkeit verschieden, oftmals recht erheblich, bis zu 100% und mehr. Sind die Geschwindigkeiten nur wenig verschieden, so kann man dieselben einfachen Verhältnisse erwarten wie bei den Schwebungen benachbarter Frequenzen und konstanter Geschwindigkeit. An Stelle der beiden verschiedenen Teilperioden treten die beiden verschiedenen Geschwindigkeiten.

H. MARTIN hat im Handbuch der Physik, Bd. 17, Teil I. 1934, eine ausführliche Darstellung der Schwebungen bei benachbarten Frequenzen gegeben. Eingehender wird die sehr wichtige Frage der Anzahl der Nullstellen und Extremwerte im Schwebungsintervall von R. BUNGERS (38) erörtert. Er kommt dabei zu einer strengeren Fassung der Abhängigkeit der Anzahl der Nullstellen und Extremwerte vom Amplitudenverhältnis $\frac{A_1}{A_2}$. Für $\frac{A_1}{A_2} > \frac{n_1}{n_2}$ hat nach BUNGERS die zusammengesetzte Schwingung in der Schwebungsperiode ebensoviel Extremwerte wie die Teilschwingung größerer Frequenz (wobei $n_1 > n_2$ vorausgesetzt ist).

Für $\frac{A_1}{A_2} \leq \frac{n_2^2}{n_1^2}$ folgt die zusammengesetzte Schwingung hierin der kleineren Frequenz.

Für $\frac{n_2}{n_1} > \frac{A_1}{A_2} > \frac{n_2^2}{n_1^2}$ tritt eine gewisse Unbestimmtheit ein.

Die zusammengesetzte Schwingung kann bezüglich der Anzahl der Extremwerte der kleineren Frequenz folgen, kann aber auch einen Wendepunkt oder ein Maximum und Minimum mehr haben.

BUNGERS dehnt dann die Untersuchung noch auf die bisher nicht behandelten nichtstationären Teilschwingungen aus, und zwar auf solche veränderlicher Frequenz und auf gedämpfte Teilschwingungen. Für die oben beschriebene Ausbreitung harmonischer erzwungener Bodenschwingungen im zweischichtigen Medium ist diese Untersuchung deshalb sehr wichtig, weil bei wenig verschiedener Geschwindigkeit v_1 und v_2 in beiden Schichten und konstanter Frequenz n dasselbe Bild der Bewegung auftritt, wie bei konstantem v und wenig verschiedenem n , nur, daß die Zeitachse durch die Wegachse zu ersetzen ist. Geschwindigkeit tritt an Stelle der Periode. Die Geschwindigkeit der zusammengesetzten Welle ist im allgemeinen veränderlich; ihre durchschnittliche Geschwindigkeit richtet sich, abgesehen von dem beschriebenen Ausnahmefall, nach der Teilwelle größerer Amplitude. Sind die Amplitudenunterschiede sehr

groß, so ist wohl unmittelbar einzusehen, daß Form und Lage der Extremwerte im Schwebungsbild von der größeren Amplitude beherrscht wird. Nach der Verschiebung der Lage des Maximums gegen die Zeitzählung (elektrisches Maschinensignal) beim Fortschreiten im Profil wird aber die Geschwindigkeit bestimmt.

Schreiten zwei gedämpfte Wellen, die eine im unteren und die andere im oberen Medium fort, und besitzen sie gleiche Dämpfung, so ändert die Dämpfung grundsätzlich nichts. Erst wenn die Dämpfung in beiden Schichten verschieden ist, kann in kleinerer Entfernung vom Sender, z. B. die Welle der oberen Schicht, die größere Amplitude besitzen, in größerer Entfernung vom Sender aber umgekehrt die Amplitude der unteren Schicht überwiegen und dadurch Form und Lage der Maxima im Schwebungsbild beherrschen. Die aus der Lage der Maxima (gegen die Zeitskala des Senders) bestimmte Geschwindigkeit ist im letzteren Falle die Geschwindigkeit der unteren Schicht, im ersteren die der oberen. Die beiden Laufzeitgraden schneiden sich dort, wo die Amplitude der unteren Schicht zu überwiegen beginnt (Abb. 43 nach RAMSPECK).

2. Beobachtungen an stationärer Bodenschwingung.

Versuchsanordnung. Die Maschine M (der Sender) (oben beschrieben unter I. 1.) sendet gleichzeitig zwei Arten von Signalen, elektrische und elastische. Das elektrische Signal ist ein Stromstoß durch Induktion; als elastisches Signal fassen wir die Phase der Bodenschwingung auf, die gleichzeitig mit dem elektrischen Stromstoß dem Boden aufgeprägt wird. Es sei ein Wellenberg, also ein Maximum der Bodenschwingung. Der Stromstoß läuft durch ein Kabel zum Empfänger S (Erschütterungsmesser mit photographischer Registriervorrichtung), die Bodenwelle durch den Boden mit der Geschwindigkeit v , die dieser Wellenart in diesem Boden zukommt. Beide Signale werden auf demselben Film aufgezeichnet. Für viele Fälle genügt es, dieses Maximum der Bodenschwingung als elastisch übermitteltes Signal anzusehen. Das soll im folgenden geschehen. Da im Profil oftmals in kleinen Schritten von Meter zu Meter fortgeschritten werden mußte, wurden im Geophysikalischen Institut in Göttingen elektrische Erschütterungsmesser hergestellt, die in wenigen Sekunden empfangsfertig aufgebaut werden konnten (oben unter I. 2.).

a) Homogener Untergrund. *Bestimmung von v durch Änderung von s .* Der Abstand zwischen Sender M und Empfänger S sei s . Die Laufzeit des elektrischen Stromstoßes ist praktisch Null. Die Laufzeit t der elastischen Bodenwelle $t = \frac{s}{v} = rT$. Für s_1 sei $r = r_1 + \Delta r_1$, worin r_1 eine ganze Zahl bedeutet, also $t_1 = r_1 T + \Delta r_1 T$. Auf der Registrierung kann $T \Delta r_1$ ausgemessen werden, es ist die Zeitdifferenz zwischen einem elektrischen Signal und dem benachbarten von der Maschine ausgesandten Maximum der Bodenschwingung. Vergrößert man

die Entfernung s um den kleinen Betrag d s , so vergrößert sich auch die Laufzeit um $dt = T dr = \frac{ds}{v}$ und es wird $v = \frac{ds}{dr} n$. Gemessen wird $T dr = T (\Delta r_1 - \Delta r_2)$, worin Δr_1 für s_1 und Δr_2 für s_2 gilt. Abb. 39 zeigt eine Laufzeitgrade auf homogenem Untergrund nach Aufnahmen der Degebo.

b) **Geschichteter Untergrund** (2 Schichten). Wird der Versuch für verschiedene Frequenzen $n_1, n_2, n_3 \dots$ durchgeführt und ergeben sich verschiedene Werte für v , so ist anzunehmen, daß der Boden nicht homogen ist. Die Form der Dispersionskurve gibt dann Auskunft über die Schichtung.

Abb. 40 zeigt eine Dispersionskurve auf geschichtetem Untergrund bei Göttingen, in der Messungen von A. RAMSPECK, R. KÖHLER und G. A. SCHULZE vereinigt sind (39). Die Schichtdicke d kann in gleicher Weise wie bei Schichtschwingungen

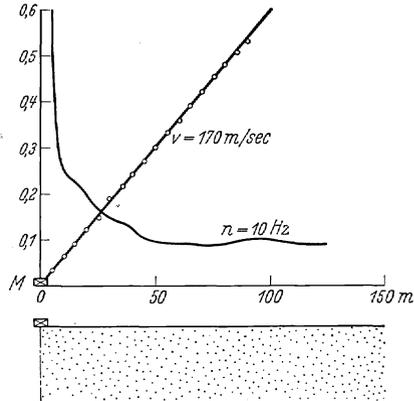


Abb. 39. Ordinate: Laufzeit in Sekunden, gleichzeitig Amplituden in relativem Maß. Abszisse: Entfernung in Meter. (Nach RAMSPECK.)

der Erdbebenwellen (Abb. 31 und 32) angenähert bestimmt werden; b paßt sich den Beobachtungen einigermaßen an.

Reflexionen. Bestimmung der Geschwindigkeit v_1 in der oberen Schicht und der Dicke d dieser Schicht. Hierbei ist v_1 und n konstant.

Die Bestimmung von v_1 geschieht wie in 2a. Die Laufzeit der direkten Welle ist $t = \frac{s}{v_1} = rT$, die der an der unteren Grenze der oberen Schicht zurückgeworfenen

Welle $t' = \frac{s'}{v_1} = r'T$. Stets ist $t' > t$, für $s \rightarrow \infty$ geht $t' \rightarrow t$.

Für $t'_1 - t_1 = r_1 T$ tritt ein Maximum der Amplituden dann auf, wenn r_1 eine ganze Zahl wird; das folgende Maximum bei $s_2 > s_1$ tritt ein für $t'_2 - t_2 = (r_1 - 1) T$, da ja $t' - t$ für wachsendes s kleiner wird.

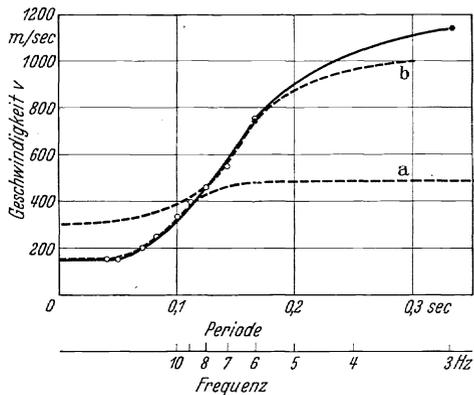


Abb. 40. Dispersionskurve auf geschichtetem Untergrund bei Göttingen. o mit Schwingmaschine, + mit Reichsbahnmaschine angeregt. — beobachtet, - - - berechnet.

Angenommene Werte:

- a) $v_a = 150$; $v_b = 500 \frac{m}{s}$; $d = 3,6 m$; $\frac{v_b}{v_a} = 1,1$
 b) $= 300$ $= 1000$ $= 11,4$ $= 1,1$.
 (Nach SCHULZE.)

$t'_1 - t_1 - (t'_2 - t_2) = T$. Hierin ist $t_1 = \frac{s_1}{v_1}$; $t_2 = \frac{s_2}{v_1}$.

$$t'_1 = \frac{\sqrt{s_1^2 + 4d^2}}{v_1}; \quad t'_2 = \frac{\sqrt{s_2^2 + 4d^2}}{v_1},$$

$$\sqrt{s_1^2 + 4d^2} - s_1 - \sqrt{s_2^2 + 4d^2} + s_2 = T v_1 = \lambda.$$

Da s_1 , s_2 und λ gegeben sind, folgt d .

Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Maxima $\Delta s = s_2 - s_1$ ist größer als λ und wächst mit wachsendem s , denn

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \lambda + \sqrt{s_2^2 + 4d^2} - \sqrt{s_1^2 + 4d^2};$$

die Differenz der Wurzeln wächst mit s , was geometrisch leicht einzusehen ist.

Für $s = \infty$ wird der direkte und reflektierte Strahl gleich lang. Das letzte Maximum kommt zustande, wenn der Wegunterschied $s' - s = \lambda$.

$$s^2 + 4d^2 = \lambda^2 + s^2 + 2s\lambda; \quad s = \frac{4d^2 - \lambda^2}{2\lambda}.$$

Brechungen. Bestimmung von $\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}$. Die Geschwindigkeit der unteren Schicht sei v_2 . Zunächst wird bei konstanter Senderfrequenz n in verschiedenen Entfernungen s_1, s_2, \dots vom Sender die Bewegung aufgezeichnet. Es treten Interferenzen auf.

Die Laufzeit der direkten Welle sei t , die der gebrochenen t' . Die gebrochene Welle läuft beim Grenzwinkel der Totalreflektion längs der unteren Schicht. Dieser Fall wird betrachtet. Dann ist für große Entfernung s_1 vom Sender

$$\Delta t_1 = t_1 - t'_1 = s_1 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) - 2 \frac{d}{v_1} \cos i.$$

In der Entfernung s_2 gilt

$$\Delta t_2 = t_2 - t'_2 = s_2 \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) - 2 \frac{d}{v_1} \cos i,$$

$$\Delta t_2 - \Delta t_1 = (s_2 - s_1) \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right).$$

Ist $s_2 - s_1$ der Abstand zweier aufeinanderfolgender Interferenz-Maxima und $s_2 > s_1$, so ist $\Delta t_1 = rT$ und $\Delta t_2 = (r+1)T$, denn Δt wächst für wachsende s , wenn $s > s_{\Delta t=0}$. Es ist dann $\Delta t_2 - \Delta t_1 = T = \frac{1}{n}$, so daß

$$\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} = \frac{1}{n(s_2 - s_1)}$$

wird.

Ist v_1 aus oben beschriebenen Messungen bekannt, so folgt v_2 .

Für $v_2 > v_1$ und $i = 0^\circ$ (senkrechter Durchgang durch die obere Schicht zur unteren hin) wird $t - t' = s \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) - \frac{2d}{v_1} = rT$. Ist r eine ganze Zahl, so tritt in s ein Interferenz-Maximum auf. Zwischen $s = 0$ und s für $\Delta t = 0$ (Schnittpunkt der Laufzeitgraden für v_1 und v_2) ist $t - t'$

negativ und damit r negativ.

Für $s = 0$ ist

$$t - t' = rT = \frac{2d}{v_1}; \quad r = -\frac{2d}{v_1 T}.$$

Für $s = s_{\Delta t=0}$ ist $\Delta t = rT = 0$, d. h. $r = 0$.

Für $s > s_{\Delta t=0}$ ist rT und damit r positiv und nimmt mit wachsendem s weiter zu.

r beginnt ebenso wie $t - t'$ bei $s = 0$ mit einem negativen Wert, steigt mit wachsendem s auf Null in der Entfernung s , in der $\Delta t = 0$ wird, von dort an ist r positiv und wächst weiter mit wachsendem s .

Bestimmungen von $\Delta t = t' - t$ für eine bestimmte Entfernung s vom Sender. Der Sender sendet stufenförmig verschiedene Frequenzen n_1, n_2, \dots , die an einem konstanten Ort s aufgezeichnet werden. Dort treten beim stufenförmigen Durchlaufen der verschiedenen Frequenzen Schwebungen der Amplitude auf, und zwar ein Maximum, wenn

$$\Delta t = t' - t = s \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) - \frac{2d}{v_1} = r_1 T_1 = r_2 T_2 = r_3 T_3 \text{ und so fort, worin } r_1, r_2, r_3 \dots \text{ ganze Zahlen sind.}$$

Steigert man in sehr kleinen Stufen die Frequenz $n_3 > n_2 > n_1$, so wird für aufeinanderfolgende Maxima

$$r_1 T_1 = (r_1 + 1) T_2 = (r_1 + 2) T_3; \\ = \frac{r_1}{n_1} = \frac{r_1 + 1}{n_2} = \frac{r_1 + 2}{n_3},$$

daraus folgt, $r_1 = \frac{n_1}{n_2 - n_1} = \frac{2n_2 - n_3}{n_3 - n_2}; \quad r_2 = \frac{n_2}{n_3 - n_2};$

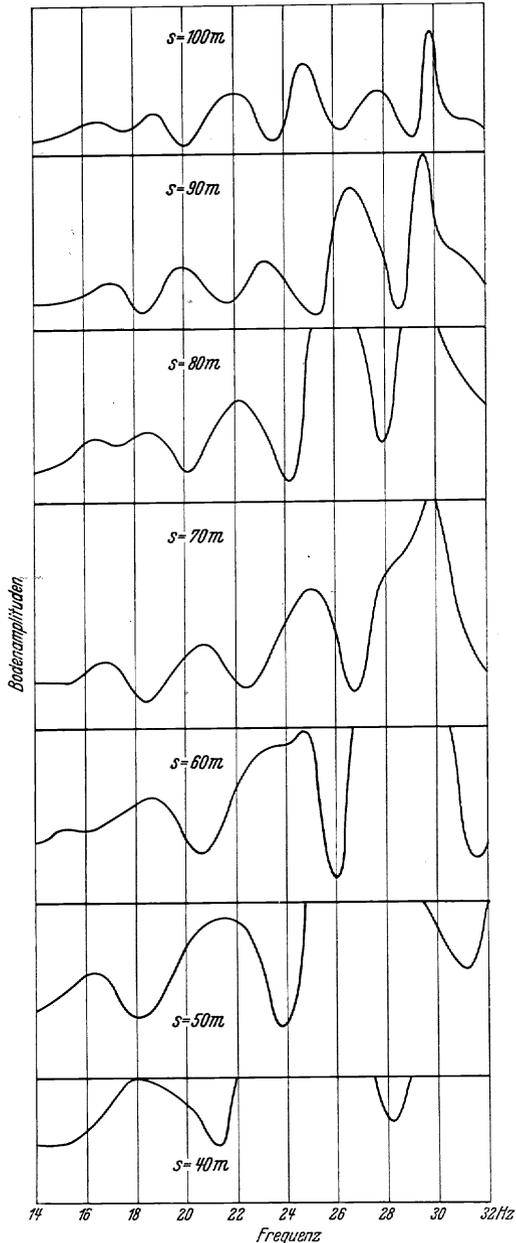


Abb. 41. Bodenamplituden, angeregt durch Schwinger als Funktion der Frequenz, aufgenommen in verschiedenen Entfernungen vom Erreger. (Nach RAMSPECK.)

$\Delta t = t - t' = r_1 T_1 = \frac{1}{n_2 - n_1}$. Das ist die Schwebungsdauer für die benachbarten Frequenzen n_1 und n_2 .

Es ist also

$$\frac{1}{n_2 - n_1} = s \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + \frac{2d}{v_1},$$

woraus die Schichtdicke d

$$d = \left(\frac{1}{n_2 - n_1} - s \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \right) \frac{v_1}{2}$$

folgt.

Beispiel: Für $n = 18$ war $s_2 - s_1 = 38 - 50 \text{ m} = -20 \text{ m}$, daraus folgt

$$\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} = -0,0028.$$

Gemessen war $v_1 = 150 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, so daß folgt $v_2 = 260 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Tatsächlich wurde in größerer Entfernung, in der die Amplitude der unteren Schicht überwiegt, dieser Wert für v_2 gemessen. Bei $s = 70 \text{ m}$ trat für $n_1 = 21$ und $n_2 = 25 \text{ Hz}$ je ein Schwebungsmaximum auf, daraus folgt $d = 4 \text{ m}$. Dieser Wert wurde durch eine Bohrung bestätigt. Ist die Laufzeitgrade für v_1 gegeben, und bestimmt man für mehrere Entfernungen s_1, s_2, \dots das zugehörige $\Delta t = \frac{1}{n_2 - n_1}$, so läßt sich auch graphisch die Laufzeitgrade für v_2 einzeichnen; aus dem Schnittpunkt beider folgt d .

Bei geneigten Schichten muß ebenso wie bei Sprengungen bergauf (zum Empfänger ansteigend) wie auch bergab gemessen werden. i sei der Grenzwinkel der Totalreflexion, α der Neigungswinkel der Schicht. Bergauf gilt bei schrägem Durchgang

$$(\Delta t_1 - \Delta t_2)_{\text{auf}} = \frac{1}{n} = \frac{s_1 - s_2}{v_1} (\sin(i - \alpha) - 1).$$

Bergab

$$(\Delta t_1 - \Delta t_2)_{\text{ab}} = \frac{1}{n} = \frac{s'_1 - s'_2}{v_1} (\sin(i + \alpha) - 1).$$

Die Formeln zeigen, daß bergauf die Maxima näher beieinander liegen als bergab.

$$\sin \alpha = \frac{v_1}{n_2 \cos i} \left(\frac{1}{s'_1 - s'_2} - \frac{1}{s_1 - s_2} \right).$$

A. RAMSPECK zeigt an sehr schönen Messungsbeispielen wie überraschend weitgehend all diese Forderungen erfüllt sind. In Abb. 41 ist von ihm die Bodenamplitude als Funktion der Frequenz am festen Ort dargestellt, und zwar in verschiedenen, jedesmal festen Entfernungen. Besonders in großer Entfernung sind die Schwebungen der Amplitude gut ausgebildet. Bei 70 m muß die Frequenz um 4 Hertz steigen, um zum nächsten Amplitudenmaximum zu gelangen. Bei 100 m genügen dazu 2,6 Hertz. $\Delta t = t' - t$ wächst ja mit wachsender Entfernung, dann muß $\frac{1}{n_2 - n_1}$ entsprechend wachsen.

Abb. 42 gibt entsprechend die Bodenamplitude als Funktion der Entfernung vom Erreger bei in sich konstanter Frequenz, für drei

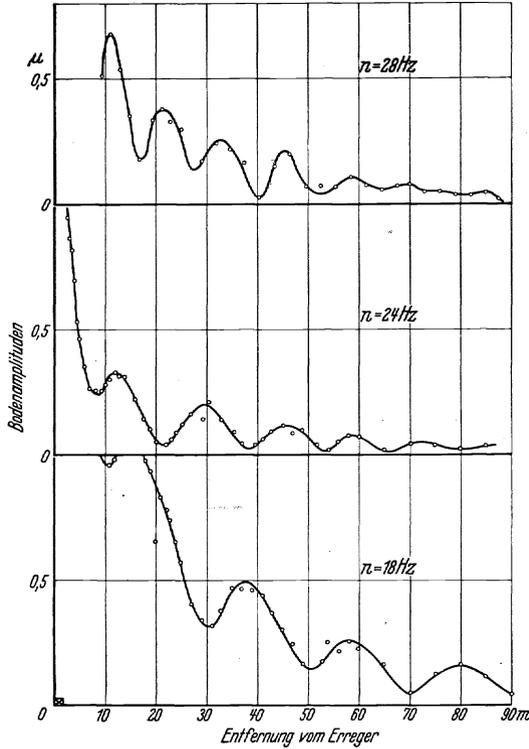


Abb. 42. Bodenamplituden, angeregt durch Schwinger als Funktion der Entfernung vom Erreger bei konstanter Frequenz. Aufgenommen für $n = 18, 24, 28$. (Nach RAMSPECK.)

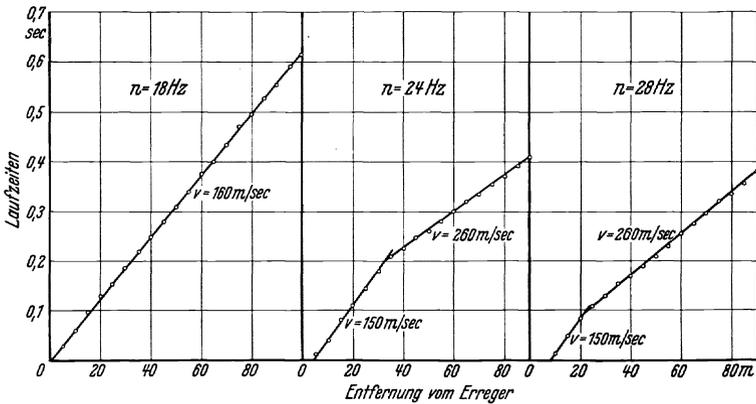


Abb. 43. Laufzeitkurven zu Abb. 42 für 18, 24, 28 Hz. (Nach RAMSPECK.)

verschiedene Frequenzen (18, 24, 28). Der Abstand der Interferenzmaxima

$$s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{n} \frac{1}{\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}}$$

ist für eine konstante Frequenz unabhängig von der

Entfernung; wächst aber beim stufenförmigen Übergang zu niedrigeren Frequenzen. Das bestätigt Abb. 42. $n \times (s_2 - s_1) = \text{const.}$ Für 24 Hertz gibt die Messung $15 \times 24 = 360$; für 18 Hertz $21 \times 18 = 378$.

Abb. 43 zeigt die zugehörige Laufzeitkurve. Für 18 Hertz wurde in der ganzen Länge des Profils die geringere Geschwindigkeit $160 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ der oberen Schicht gemessen, d. h. die Amplitude A_o der Geschwindigkeit $v_o = 160 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ herrscht vor; bei 24 Hertz jedoch nur bis $s = 35 \text{ m}$. Von dort

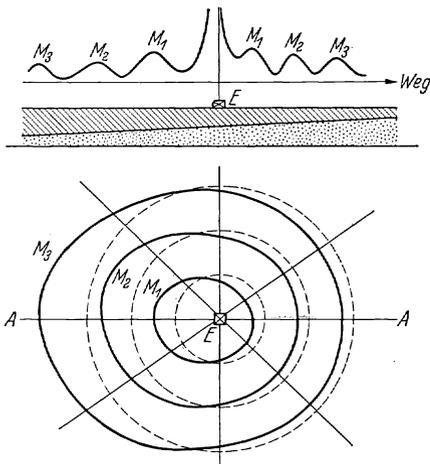


Abb. 44. Abstand der Interferenzmaxima „bergauf“ und „bergab“ um den Sender bei geneigten Schichtgrenzen. (Nach RAMSPECK und LORENZ.)

wurde $v_u = 260 \text{ m}$ gemessen, d. h. die zugehörige Amplitude A_u herrscht vor.

Abb. 44 zeigt oben wie bergauf die Interferenzmaxima näher beieinanderliegen als bergab, und unten wie die Anordnung der Interferenzmaxima um den Sender herum, die bei paralleler Schichtung kreisförmig ist, bei Neigung der Schichtgrenze verändert wird.

3. Beobachtungen an nichtstationären Bodenschwingungen.

Bisher herrschte innerhalb einer Stufe konstanter Frequenz am Empfänger stets stationärer Zustand, da direkte und gebrochene Welle zwar verschiedene Geschwindigkeit und Wellenlängen besaßen, aber die gleiche konstante Frequenz. Beim An- und Auslaufen der Maschine steigt und sinkt die Senderfrequenz. Dies hat G. A. SCHULZE (39) zu folgenden Messungen benutzt.

Am Empfänger treffen dann gleichzeitig ein und überlagern sich zwei Frequenzen n_1 und n_2 , die den anlaufenden Sender nacheinander verließen. n_1 ist als direkte Welle gelaufen und besitzt die Laufzeit $t_1 = \frac{s}{v_1}$. Für die gebrochene Welle n_2 gilt bei senkrechtem Durchgang $t_2 = \frac{s}{v_2} + \frac{2d}{v_1}$. Die Differenz $t_1 - t_2$ ist gleich der Zeit, in der die Senderfrequenz von n_1 auf n_2 steigt. Diese Zeit kann an der Aufzeichnung der Maschine abgelesen werden.

Am Empfänger ist das Schwebungsintervall $t_s = \frac{1}{n_2 - n_1}$. Ob die Zahl der resultierenden Wellen im Schwebungsintervall gleich ist der Zahl der Schwingungen mit höherer oder niedriger Frequenz, läßt sich aus der Periodenzeitkurve erkennen. Sinkt im Minimum der Schwebung die Periode sprunghaft, so hat die größere Frequenz auch die größere Amplitude und

dann ist die Zahl der resultierenden Wellen im Schwebungsintervall gleich der Zahl der Schwingungen mit höherer Frequenz in diesem Intervall.

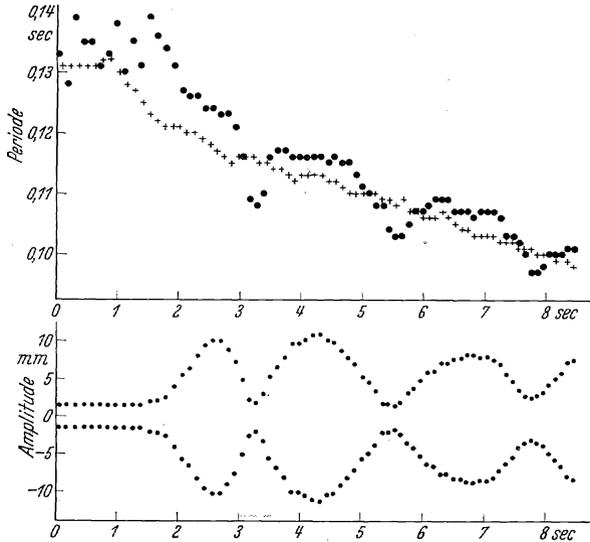


Abb. 45. Perioden-Zeitkurve und Amplituden-Zeitkurve beim Anlaufen der Maschine auf zweischichtigem Untergrund. ++ Perioden der Maschine. ● Perioden der Bodenbewegung an der Station. ● Amplituden der Bodenbewegung an der Station. (Nach SCHULZE.)

Beispiel: Abb. 45 gibt Periode und Amplitude am Beobachtungsort als Funktion der Zeit beim Anlaufen der Maschine. Die anlaufende

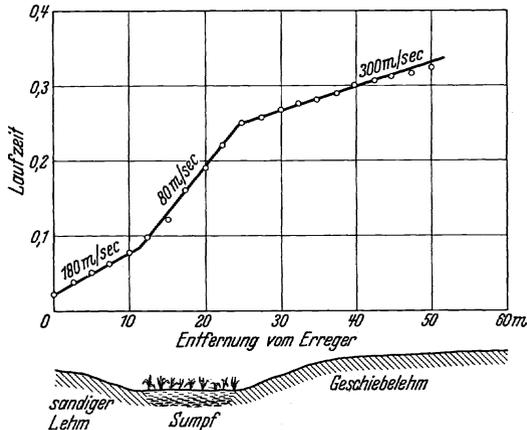


Abb. 46. Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit beim Fortschreiten über eine Sumpfwiese. (Nach RAMSPECK.)

Maschine zeigte eine zunehmende Frequenz im Betrage $\frac{0,30 \text{ Hz}}{\text{sec}}$. Am Empfänger sank die Periode (die Frequenz stieg) im Schwebungsminimum

sprunghaft (z. B. von $n = 9,2$ auf $9,7$). Das Schwebungsintervall betrug $T_s = 2,32$ sec und enthielt 22 Schwingungen. Die höhere Frequenz in diesem Intervall $n_1 = 9,5$. Dann folgt $n_2 = \frac{n_1 t_s - 1}{t_s} = 9,0$.

Die Zeit, in der die Frequenz des Senders von $9,0$ auf $9,5$ steigt, beträgt $\frac{0,5}{0,30} = 1,66$ sec. Dann ist $\Delta t_s = t_2 - t_1 = 1,66$ sec. Dieser Wert

gilt für den Abstand s . Aus Messungen in verschiedenen Abständen erhält man Δt als Funktion von s . Ist v_1 bekannt, so folgt daraus v_2 und d .

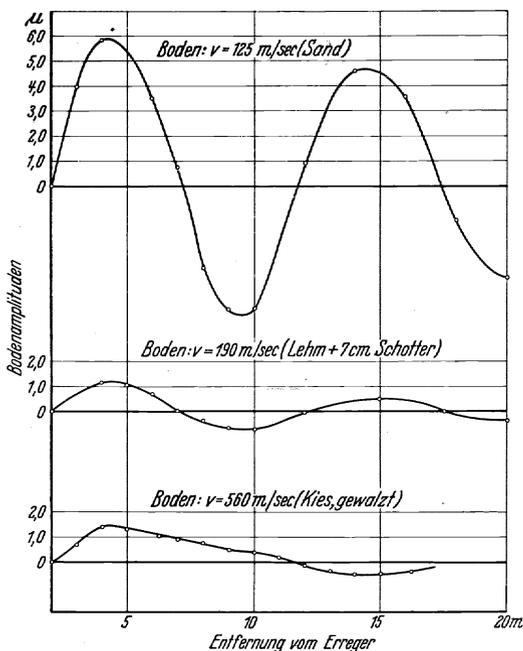


Abb. 47. Schwingungsformen 25 cm dicker Betonplatten auf verschiedenen Böden, Amplitude als Funktion der Entfernung für $n = 25$ Hz. Die Biegespannung ist proportional $\frac{A}{\lambda^2}$.

(Nach RAMSPECK.)

4. Praktische Anwendung.

Die hier beschriebene Methode der sinusförmigen Anregung des Untergrundes durch besondere Schwingmaschinen hat bereits vielfache Verwendung in der Bautechnik gefunden, z. B. beim Bau der Reichsautobahn, bei Fundamenten zu Brückenpfeilern, Maschinen Gründungen usw.

Die Geschwindigkeit v dieser Bodenwellen besitzt eine zunächst nur erfahrungsgemäß ermittelte Beziehung zum Höchstwert der zulässigen Bodenpressung, wie die beigefügte Zahlentafel zeigt. Infolgedessen gibt v eine Maßzahl für die Eignung des Bodens als Baugrund und damit für die Berechnung von Fundamenten, Eisenbahndämmen und Betondecken der Autostraßen, und zwar werden dem Boden dabei nicht Proben entnommen, die im Laboratorium untersucht werden, sondern die Geschwindigkeit der einzelnen Schichten wird in ihrer natürlichen Lagerung unter den vorhandenen Druck- und Grundwasserverhältnissen bestimmt.

Die Abb. 46 und 47 geben Beispiele solcher praktischen Anwendungen.

Wird v vor und nach einer künstlichen Verbesserung des Untergrundes z. B. durch Einstampfen, Einrütteln oder Einfügen von Rammpfählen gemessen, so ist die Änderung von v ein Maß für die Verbesserung.

Bodenart, Ausbreitungsgeschwindigkeit für Maschinenwellen im Boden und zulässige Bodenpressung nach RAMSPECK und KÖHLER.

Bodenart	Ausbreitungsgeschwindigkeit, gemessen für Frequenzen von 20—25 Hz m/sec	Zulässige Bodenpressung kg/cm ²
3 m Moor über Sand	80	0
Mehlsand	110	1,0
Tertiärer Ton, feucht	130	—
Lehmiger Feinsand	140	—
Feuchter Mittelsand	140	2,0
Diluv. Löß, trocken	150	—
Alte Anschüttung aus Sand und Schlacke	160	—
Mittelsand und Grundwasser	160	2,0
Mittelsand, trocken	160	2,0
Lehmiger Sand über Geschiebemergel .	170	2,5
Kies mit Steinen	180	2,5
Lehm, feucht	190	—
Geschiebemergel	190	3,0
Feinsand mit 30% Mittelsand	190	3,8
Lehm, trocken, mit Kalkbrocken	200	—
Mittelsand in ungestörter Lage	220	4,0
Mergel	220	4,0
Mürber Keupersandstein	250	—
Juraton, feucht	320	—
Kies unter 4 m Sand	330	4,5
Grobkies, dicht gelagert	420	4,5
Buntsandstein (verwittert)	500	} $\frac{2}{3}$ der zulässigen Druckspannung
Mittelharter Keupersandstein	650	
Buntsandstein (unverwittert)	1100	

Literaturverzeichnis.

Zur allgemeinen Orientierung dienen:

- ANGENHEISTER, G.: Seismik. Handbuch der Physik, Bd. VI. 1928.
 MEISZER, O. u. G. KRUMBACH: Seismik. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 25 II. 1931.
 MARTIN, H.: Bodenseismik. Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 25 III. 1930.
 MEISZER, O.: Beiträge zur experimentellen Seismik. Veröff. Reichsanst. Erdbebenforsch. in Jena. 1929, H. 9.
1. HERTWIG, A., G. FRÜH u. H. LORENZ: Die Ermittlung der für das Bauwesen wichtigsten Eigenschaften des Bodens durch erzwungene Schwingungen. Veröff. Inst. dtsh. Forsch.ges. Bodenmechan. 1933, H. 1.
 2. MEYER, E. u. W. BÖHM: Ein elektrodynamischer Erschütterungsmesser und seine Anwendung auf die Untersuchung von Gebäudeerschütterungen. Elektr. Nachr.-Techn. 12, 404 (1935).
 - 2a. Siehe hierzu M. RÖSSIGER: Beitrag zur Theorie der Blattfederseismographen. Z. Geophysik 1932, 470.
 3. KÖHLER, R.: Eine neue Methode der Seismografenprüfung. Seism. Unters. Geophysik. Inst. Göttingen, Nr. 3. Z. Geophysik 8, 74 (1932).

4. MARTIN, H.: Einschwingvorgänge und ihre Bedeutung bei der Aufzeichnung von stoßähnlichen Erschütterungen. Veröff. Reichsanst. Erdbebenforsch. Jena 1935, H. 26.
5. REUTLINGER, G.: Eine experimentelle Überprüfung der Theorie der Schwingungsmesser. Beitr. Geophysik 24, 168 (1929/30).
6. RAMSPECK, A.: Eine Schüttelplatte zur Untersuchung von Seismographen. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 2. Z. Geophysik 8, 71 (1932).
7. WERNER, K.: Verhalten der Luftdämpfung und Bestimmung des Dämpfungsgrades bei Seismographen und Erschütterungsmessern. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 20. Z. Geophysik 11, 288 (1935).
8. ZELLER, W. u. H. W. KOCH: Kritik der Aufzeichnung von Schwingungsmessern. Z. VDI 75, 1509 (1931). — — Der Einschwingvorgang bei Seismographen und Beschleunigungsmessern. Verkehrstechn. 13, 290 (1932). — — Zur Theorie der Schwingungsmesser. Z. Instrumentenke 53, 64 (1933). — — Die Genauigkeit von seismographischen Messungen nichtstationärer Vorgänge. Z. techn. Physik 14, 162 (1933). — — Der Einschwingvorgang bei Erschütterungsmeßgeräten. Z. Geophysik 12 (1936).
9. STEINHEIL, A.: Gebäudeschwingungen und ihre Feinmessung. Diss. München 1932.
10. BLUT, H.: Ein Beitrag zur Theorie der Reflexion und Brechung elastischer Wellen an Unstetigkeitsflächen. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 5. Z. Geophysik 8, 130, 305.
11. JEFFREYS, H.: The Reflexion and Refraction of Elastic Waves. Monthly Not. roy. astron. Soc. Geophys. 1, Suppl., 321 (1926).
- 12a. HASEGAWA, M.: Die erste Bewegung bei Erdbeben. Beitr. Geophysik 27, 104.
12. GRÄFE, H.: Das Nordtiroler Beben vom 8. Oktober 1930. I. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 6. Z. Geophysik 8, 144 (1932). — Das Nordtiroler Beben vom 8. Oktober 1930. II. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 8. Z. Geophysik 1933, 31. — Über die Deformation der Erdoberfläche durch Scherungskräfte im Herd von Erdbeben. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 14. Z. Geophysik 10, 17 (1934).
13. HILLER, W.: Seism. Bericht der württembergischen Erdbebenwarte. Stuttgart 1931.
14. REICH, H.: Angewandte Geophysik für Bergleute und Geologen, 1933.
15. HAALCK, H.: Lehrbuch der angewandten Geophysik. Berlin: Gebrüder Bornträger 1934.
16. MÜLLER, H. K.: Azimut und Emergenzwinkel der Verschiebung von P und S . Seism. Unters. Göttingen, Nr. 1. Z. Geophysik 8, 68 (1932).
17. REICH, M. u. O. STIERSTADT: Physik Z. 1931, 124, 346.
18. KÖHLER, R.: Beobachtungen an Profilen auf See-Eis. Z. Geophysik 5, 314 (1929).
19. BROCKAMP, B. u. H. MOTHES: Seism. Untersuchungen auf dem Pasterzegletscher, I, Bd. 6, S. 482. 1930.
20. WITTE, H.: Beiträge zur Berechnung der Geschwindigkeit der Raumwellen im Erdinnern. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1932, 199.
- 20a. JUNG, H.: Schattenwirkungen des Erdkerns für die seism. Raumwellen. Über Erdbebenwellen, IX. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1933, 42.
21. PICHT, J.: Beitrag zur Theorie des Geschoßknalles. Z. Geophysik 3, 224 (1927). — Beitrag zur Theorie der Ausbreitung seism. Wellen. Beitr. angew. Geophysik 3, 1 (1933). — Siehe auch unter 22 und O. v. SCHMIDT: Zur Theorie der Erdbebenwellen: die „Wandernde Reflexion“

- der Seismik als Analogon zur „Kopfwelle“ der Ballistik. *Z. Geophysik* **12** (1936). — GERECKE, FR.: Die Laufzeitkurve. *Seism. Unters. Göttingen*, Nr. 1. *Z. Geophysik* **8**, 65 (1932). — Wellentypen, Strahlengang und Tiefenberechnung bei seism. Eisdickenmessungen auf dem Rhonegletscher. Diss. Göttingen 1933. — ANSEL, E. A.: Impulsfeld der praktischen Seismik. *Beitr. Geophysik* **1930**, Erg.-H., 1, 117. — SCHWEYDAR, W. u. H. REICH: *Beitr. Geophysik* **17**, 121 (1927).
22. SCHMIDT, O. v.: Angewandte Seismik. *Z. Geophysik* **4**, 134 (1928). — Theorie der 3-Schichten-Seismik. *Z. Geophysik* **7**, 37 (1931). — Brechungsgesetz oder senkrechter Strahl? Eine kritische Studie auf Grund seism. Arbeiten in Venezuela. *Z. Geophysik* **8**, 376 (1932).
- 22a. MARTIN, H.: Bodenseismik. *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. 25 III, S. 277. 1930.
23. MÜLLER, H. K.: Vergleich von Laufzeitkurve und Gang des Emergenzwinkels bei Sprengungen. *Z. Geophysik* **11**, 111 (1935).
24. BUNGERS, R.: Zum Zweischichtenproblem der angewandten Seismik. *Z. Geophysik* **11**, 207 (1935). — Bestimmung von Schichtneigungen aus dem Emergenzstrahl bei Sprengungen. *Z. Geophysik* **11**, 326 (1935).
25. KAMEL, M.: Bestimmung des Einfallens (Neigungswinkel) und der Streichrichtung einer ebenen Grenzschicht aus Amplituden bei seism. Sprengungen. Diss. Göttingen 1936. — KAMEL, M. u. F. FALTAS: *Z. Geophysik* **12** (1936).
26. FALTAS, F.: Konstruktive Ermittlung einer geneigten Schicht aus Laufzeitkurven und Azimutabweichungen. Diss. Göttingen 1936.
27. HEILAND, C. A.: Über die seism. Reflexionsmethode. *Beitr. angew. Geophysik* **3**, 282 (1933).
28. MARGUERRE, K.: Spannungsverteilung und Wellenausbreitung in der kontinuierlich gestützten Platte. *Ing. Arch.* **4**, 332 (1933).
- 28a. ULLER: *Ann. Physik* **56**, 463 (1918).
29. JEFFREYS, H.: On the Surface Waves of Earthquakes. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **1**, 282 (1926). — The Effect on Love Waves of Heterogeneity in the Lower Layer. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **2**, 101 (1928). — STONELEY, R.: The Effect of the Ocean on Rayleigh Waves. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **1**, 349 (1926). — The Effect of a Double Surface Layer on Love Waves. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **1**, 521 (1928). — The Dispersion of Waves in a Double Superficial Layer. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **1**, 527 (1928). — The Transmission of Rayleigh Waves in a Heterogeneous Medium. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **3**, 222 (1935). — On the Apparent Velocities of Earthquake Waves over the Surface of the Earth. *Monthly Not. roy. astron. Soc.* **3**, 262 (1935).
30. TERADA, T. and C. TSUBOI: Experimental Studies on Elastic Waves. *Bull. Earthqu. Res. Inst. Tokoy*, **3**, 55 (1927). — TSUBOI, C.: Experimental Studies on Elastic Waves. *Bull. Earthqu. Res. Inst. Tokoy* **4**, 9 (1928).
31. ROHRBACH, W.: Über die Dispersion seism. Oberflächenwellen. *Seism. Unters. Göttingen*, Nr. 4. *Z. Geophysik* **8**, 113 (1932).
- 31a. MÜHLEN, W. v. ZUR: Über seism. Oberflächenwellen und ihre Beziehung zum geologischen Aufbau des eurasiatischen Kontinents. *Seism. Unters. Göttingen*, Nr. 13. *Z. Geophysik* **10**, 26 (1934).
32. MÜLLER, H. K.: Beobachtung von Sprengungen in drei Komponenten. *Z. Geophysik* **8**, 459 (1932). — Beobachtung der Bodenbewegung in drei Komponenten bei Sprengungen. *Siesm. Unters. Göttingen*, Nr. 12. *Z. Geophysik* **10**, 40 (1934).

33. KÖHLER, R.: Beitrag zur Deutung der verschiedenen Wellengruppen im Seismogramm von Sprengungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1936.
34. — Eigenschwingungen des Untergrundes, ihre Anregung und ihre seism. Bedeutung. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 15. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1934, 11.
35. — Eigenschwingungen im Boden. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 24. Veröff. Inst. Bodenmechan. (Degebo) Berlin 1936, H. 4, 3.
36. KORTE, W.: Beiträge zur experimentellen Seismik. Z. Geophysik 7, 57 (1931).
37. Die Anwendung dynamischer Baugrunduntersuchungen. Mitteilung über gemeinsame Arbeiten der Deutschen Forschungsgesellschaft für Bodenmechanik und dem Geophysikalischen Institut der Universität Göttingen. Veröff. Inst. dtsh. Forsch.ges. Bodenmechan. 1936, H. 4. — KÖHLER, R.: Eigenschwingungen im Boden, S. 3. — KÖHLER, R. u. A. RAMSPECK: Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen im Boden, S. 9. — RAMSPECK, A.: Die Interferenz elastischer Wellen im Untergrund, S. 17. — Praktische Anwendungen, S. 29.
38. BUNGERS, R.: Theorie der Schwebungen. Z. Geophysik 12 (1936).
39. SCHULZE, G. A.: Über die Ausbreitung sinusförmiger Bodenbewegung. Seism. Unters. Göttingen, Nr. 19. Z. Geophysik 11, 307 (1935).
40. MINTROP, L.: Dissert. Göttingen 1911. G. ANGENHEISTER u. W. SCHNEIDER: Z. techn. Phys. 1928, S. 115. G. BORNITZ: Dissert. Breslau 1931.

Geometrische Elektronenoptik¹.

(Entwicklung von 1934 bis Mitte 1936.)

Von **E. BRÜCHE** und **W. HENNEBERG**, Berlin.

Mit 51 Abbildungen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Theorie der Elektronenoptik	366
1. GAUSSsche Dioptrik: Allgemeine Lösungsverfahren; Spiegel	367
2. Integration der Bewegungsgleichungen	370
3. Anwendung optischer Methoden	375
4. Analytisch auswertbare Linsenformeln	379
5. Fehlertheorie	381
II. Elektronenoptische Instrumentenkunde	387
1. Übersicht über die Elektronengeräte	387
2. Elemente des Strahlenganges	389
3. Das Elektronenmikroskop	394
4. Der Bildwandler	398
III. Anwendung des Elektronenmikroskopes	401
1. Untersuchungen über den Emissionsvorgang bei Glühkathoden	401
2. Metallographische Untersuchungen bei hoher Temperatur	405
3. Lichtelektrische und Sekundärstrahl-Beobachtungen	408
4. Untersuchung durchstrahlter Objekte	414
Errata in dem Buche „Geometrische Elektronenoptik“ ²	417
Literaturverzeichnis	418

Der vorliegende Aufsatz schließt sich an die Darstellung in dem Buch „Geometrische Elektronenoptik“² an. Dort ist die Literatur bis etwa Ende des Jahres 1933 angegeben. Arbeiten aus der ersten Hälfte 1934 konnten nur noch an einzelnen Stellen meist in Form von Fußnoten erwähnt werden. In der seither vergangenen Zeit bestand die Arbeit auf dem Gebiet der Elektronenoptik in dem theoretischen und experimentellen Ausbau der Grundlagen, in der Anwendung der entwickelten Methoden und der Erschließung neuer technischer Möglichkeiten.

Bei den allgemeinen Grundlagen der Elektronenoptik [EO I]³, bei den brechenden Medien [EO II], den Raumladungsfeldern [EO IV], der

¹ Aus dem Forschungs-Institut der AEG.

² BRÜCHE, E. u. O. SCHERZER: Geometrische Elektronenoptik. Berlin: Julius Springer 1934.

³ Eckige Klammern bedeuten Zitate, und zwar:
[EO I, 15] = Buch „Geometrische Elektronenoptik“, Kapitel I, Abschnitt 15.
[I. 3] = dieser Bericht, Kapitel I, Abschnitt 3.

BRAUNschen Röhre [EO V] und dem Spektrographen [EO VII] ist nur wenig zu ergänzen. Dagegen haben die Brechungselemente der Elektronenoptik [EO III] eine wesentliche Erweiterung erfahren. Ferner ist die Anwendung des Elektronenmikroskopes [EO VI] durch verschiedene Untersuchungen ausgedehnt worden. Da einige elektronenoptische Instrumente neu angegeben und bekannte Röhren, bei denen Elektronen eine Rolle spielen, unter elektronenoptischen Gesichtspunkten diskutiert wurden, kann man jetzt von einer selbständigen elektronenoptischen Instrumentenkunde sprechen, in die man auch die BRAUNsche Röhre einordnen wird.

Die Einteilung dieses Berichtes entspricht dieser Entwicklung. Wir werden jedoch nur die eigentlichen Abbildungsgeräte behandeln. Insbesondere ist die BRAUNsche Röhre fortgelassen, die sich in dem [EO V] skizzierten Sinne weiterentwickelt hat und in ihrer Spezialform mit Helligkeitssteuerung das Fernsehen beherrscht.

I. Theorie der Elektronenoptik.

Die Methoden, nach denen man die optischen Konstanten, insbesondere die Brennweite einer Elektronenlinse berechnet, kann man danach einteilen, ob die Ableitung mit den Hilfsmitteln der Optik oder aus den Bewegungsgleichungen des Elektrons erfolgt. Zu den Arbeiten der ersten Gruppe gehören die von PICTH [EO I, 13] über die Brennweite einer Elektronenlinse und die zahlreichen Arbeiten von GLASER [EO I, 14 und EO III, 13], die insbesondere für die Behandlung der Theorie der Linsenfehler wertvoll sind. Von den Bewegungsgleichungen des Elektrons dagegen gingen BUSCH [EO III, Vorwort] in seinen grundlegenden Untersuchungen und SCHERZER [EO III, 1—2, 15, 18—21] in seinen Arbeiten über die elektrische und magnetische Linse aus. Gelegentlich ist auch die Vereinigung beider Methoden, insbesondere zu Überschlagsrechnungen, verwendet worden.

Es ist von vornherein einzusehen, daß man die Rechnungen von rotationssymmetrischen Linsen auch auf Zylinderlinsen übertragen kann [EO III, 23]. Diese Übertragung erfolgte bisher explizit nur für elektrische Linsen von BOUWERS (18), nachdem DAVISSON und CALBICK ihre Formeln bereits für Schlitz- und Lochblende angegeben hatten. Da man beide Linsenarten nach den gleichen Verfahren behandeln kann (BOUWERS prüfte seine Ableitungen, indem er die Formeln nachträglich auf rotationssymmetrische Linsen anwendete), brauchen wir auf die Zylinderlinsen nicht gesondert einzugehen. Es sei nur erwähnt, daß die gleichen Rechnungen für eine magnetische Zylinderlinse, wie sie z. B. in [EO III, 22; Abb. 112] angegeben ist, das Ergebnis liefern, daß die Brechkraft $\frac{1}{f} = \frac{e}{2m\Phi_0} \int H^2 dz$ ist, während an die Stelle der Bild Drehung $\psi = \sqrt{\frac{e}{8m\Phi_0}} \int H dz$ in der rotationssymmetrischen Linse nun eine Ver-

schiebung der Strahlen tritt, die ihrem (in der Linse gemessenen) Abstand r_0 von der Symmetrieebene proportional und dieser Ebene parallel ist. Die Zylinderlinseneigenschaft geht durch diese Verschiebung, die

$$\Delta = \sqrt{\frac{e}{2m\Phi_0}} r_0 \int H dz \text{ beträgt, nicht verloren}^1.$$

Von besonderer Art sind die Fokussierungslinsen. Sie stellen Zylinderlinsen mit zusätzlicher Ablenkwirkung dar und würden an sich eine gesonderte Behandlung verlangen. Da jedoch bereits in [EO III, c] die wichtigsten Züge dieser Linsen dargestellt sind, genüge es, auf die inzwischen erschienenen Arbeiten von BARBER (6), HENNEBERG (70, 71, 72) und HERZOG (81, 82, 83) hinzuweisen.

Einer geschlossenen Darstellung von Formeln, die zum großen Teil, wenn auch mit mehr Aufwand, bereits früher abgeleitet worden sind, ist Abschnitt 2 gewidmet, nachdem in Abschnitt 1 über numerische Methoden und die Ausdehnung der Theorie auf die Elektronenspiegel berichtet wird. Abschnitt 3 wird die Anwendung optischer Methoden auf die Elektronenoptik bringen; es soll versucht werden, das umfangreiche und teilweise widerspruchsvolle Material zusammenzufassen. In Abschnitt 4 sind anschließend an die Fragen der Bestimmung des Potentials die Probleme erörtert, die einer analytischen Behandlung zugänglich sind, während Abschnitt 5 auf die Fehlertheorie eingeht.

I. GAUSSsche Dioptrik: Allgemeine Lösungsverfahren; Spiegel.

In der GAUSSschen Dioptrik (achsennahe, wenig geneigte Strahlen) lautet die Grundgleichung für die Bewegung der Elektronen:

$$\sqrt{\Phi} \frac{d}{dz} \left(\sqrt{\Phi} \frac{dr}{dz} \right) = -Pr, \quad (1)$$

wo

$$P = \frac{1}{4} \frac{d^2 \Phi}{dz^2} + \frac{e}{8m} H^2 \quad (2)$$

ist. Hierbei ist die z -Achse die Symmetrieachse des Feldes, r der Abstand des Elektrons von der z -Achse, $\Phi = \Phi(z)$ das elektrische Potential auf der z -Achse, dessen Nullpunkt so gelegt sein soll, daß es dort 0 ist, wo die Geschwindigkeit der Elektronen 0 ist, und $H = H(z)$ die magnetische Feldstärke auf der Achse, die wir in diesem Abschnitt zu Null annehmen.

Löst man Gleichung (1) nach r auf, so erhält man (r_a, r'_a, Φ_a sind die Werte von r, r', Φ bei $z = z_a$):

$$r = r_a + \sqrt{\Phi_a} r'_a \int_{z_a}^z \frac{dz}{\sqrt{\Phi}} - \int_{z_a}^z \frac{dz}{\sqrt{\Phi}} \int_{z_a}^z \frac{Pr}{\sqrt{\Phi}} dz. \quad (3)$$

¹ Hier ist $\frac{e}{m}$ die spezifische Ladung, Φ_0 das durchlaufene Potential (Voltenergie), H die Feldstärke auf der Achse bzw. in der Symmetrieebene.

Dem von SCHERZER benutzten Verfahren folgend [EO III, 6—9, 19] kann man hier $r = \sum r_v$ mit $r_0 = r_a = \text{const}$ einführen (von links einfallender achsenparalleler Strahl) und nun links r_v , rechts r_{v-1} einsetzen. So gewinnt man sukzessive r_1, r_2 usw. und kann daraus in bekannter Weise die optischen Konstanten der Linse (Brennpunkte, Hauptpunkte) bestimmen.

Bevor wir uns weiteren allgemeinen Verfahren zur Lösung von (1) zuwenden, wollen wir uns mit den numerischen Lösungsverfahren beschäftigen.

Die numerische Auflösung von (1) nach dem durch (3) angedeuteten Verfahren der sukzessiven Approximation ist für das Immersionsobjektiv

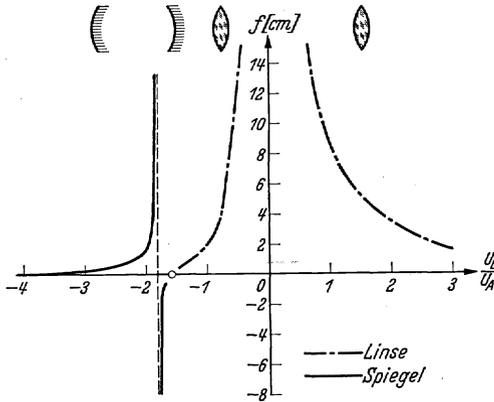


Abb. 1. Brennweitenkurve der „Einzellinse“.

sogar der einzige bisher beschrittene Weg. Kurz nachdem die Rechnungen von SCHERZER darüber erschienen waren [EO III, 9], veröffentlichten MALOFF und EPSTEIN (118) über das Objektiv einer BRAUNschen Röhre ausführliche Rechnungen, wobei sie auch den Einfluß der Raumladung berücksichtigten. Ihre Feststellung, daßes bei festgehaltener geometrischer Anordnung nur auf die Verhältnisse aller angelegten Potentiale, nicht aber auf die Potentiale

selber ankomme — eine unmittelbare Folgerung aus (1) —, ist nicht neu¹.

Man kann auch, statt die Differentialgleichung zu integrieren, auf das Potentialflächenbild zurückgreifen und den Strahl bei vorgegebener Anfangsrichtung und -energie durch die Linse hindurch verfolgen. Jede Potentialfläche ist dann eine brechende Fläche der Optik, an der man das elektronenoptische Brechungsgesetz [EO I, 1] $\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = \sqrt{\Phi_2 / \Phi_1}$ anwenden muß. KNOLL hat dieses Verfahren des öfteren angewandt (107, 99, 43) und gibt an, daß sich mit seiner Hilfe der Strahlverlauf beliebig genau konstruieren lasse. Da jedoch hierbei Lage und Richtung der Potentialflächen experimentell recht genau bestimmt sein müssen, wird man die Genauigkeit dieses Verfahrens im allgemeinen geringer einschätzen als die der soeben erwähnten numerischen Integration der Differentialgleichung (1). Zwar hat man es hier mit der zweiten Ableitung des Achsenpotentials zu tun; man hat dafür aber die Möglichkeit, etwaige Meßfehler auszugleichen und etwa unsichere Stellen durch Interpolation zu überbrücken². Wendet man statt der

¹ Vgl. H. JOHANSSON u. O. SCHERZER: Z. Physik. 80, 183 (1933).

² Wie wichtig ein solcher Ausgleich sein kann, dafür gibt ein von KNOLL selbst gemessenes Potentialbild [(106), Abb. 2b] Aufschluß.

Gl. (1) die weiter unten angegebenen Gl. (5) und (6) an, so braucht man sogar nur die erste Ableitung des Achsenpotentials zu bilden, wodurch diese Methode der Bahnbestimmung aus der Differentialgleichung noch an Genauigkeit gewinnt.

Die numerische Lösung der Gl. (1) wurde auch benutzt zur Bahnberechnung in Elektronenspiegeln. Da die Benutzung von Spiegeln zur Zeit den einzigen aussichtsreichen Weg zur Herstellung eines chromatisch korrigierten Abbildungssystems eröffnet [I, 5], wollen wir auf sie etwas näher eingehen.

Wir betrachten mit HENNEBERG und RECKNAGEL (78) eine Einzellinse, d. h. eine Linse, die aus drei Elektroden besteht, von denen die beiden äußeren auf gleichem Potential liegen. In der Nähe der Sperrspannung (also bei negativ geladener Mittelelektrode) läßt sich dieses System zur Steuerung benutzen, bei völliger Sperrung geht es in einen Elektronenspiegel über. Abb. 1 zeigt die für ein spezielles System berechnete Brennweitenkurve; als Abszisse ist U_L/U_A , das Verhältnis der Spannung U_L der mittleren Blende gegen die äußeren zu der der Elektronenenergie entsprechenden Spannung U_A , aufgetragen. Läßt man die „Linsenspannung“ U_L von positiven nach negativen Werten

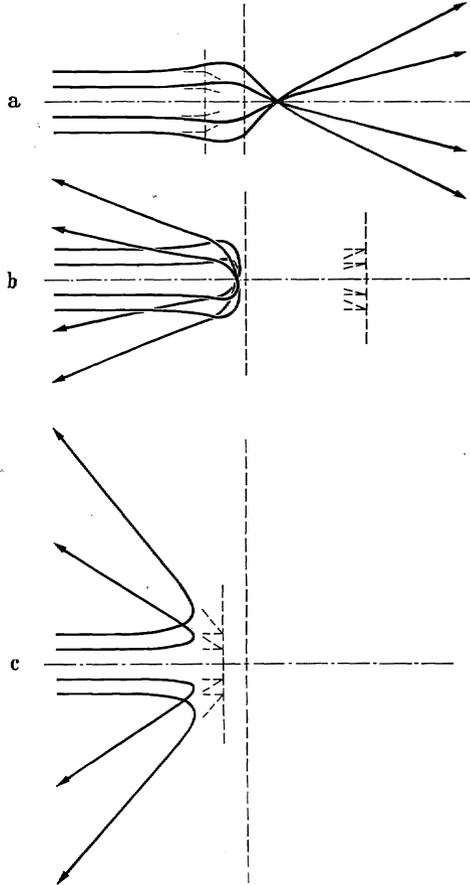


Abb. 2a—c. Strahlenverlauf in der „Einzellinse“ (Abb. 1). a Sammellinse, b Sammelspiegel, c Zerstreungsspiegel.

gehen, so erhält man zunächst eine Sammellinse, wie sie als Einzellinse bekannt und untersucht worden ist¹; dann wirkt das System als Sammelspiegel, zuletzt als Zerstreungsspiegel. In Abb. 2 sind drei nach (1) berechnete Strahlengänge für diese drei Fälle aufgezeichnet, aus denen sich die Brennweite bestimmen ließ. Während aber im Gebiet der Linse die Anwendung von (1) ohne weiteres gerechtfertigt ist, erscheint sie im Gebiet des Spiegels wegen der dort verschwindenden Axialgeschwindigkeit der Elektronen bedenklich. Es läßt sich jedoch zeigen, daß man

¹ JOHANNSSON, H. u. O. SCHERZER: Z. Physik 80, 183 (1933).

auch beim Spiegel von einer GAUSSSchen Dioptrik reden und dabei die Gl. (1) benutzen kann, wie dies ja auch beim Immersionsobjektiv, von dem die Elektronen mit beliebig kleiner Geschwindigkeit ausgehen, der Fall ist [EO III, 9].

Ein von HOTTENROTH (89) erhaltenes Bild eines mit Elektronen von 1000 Volt Energie durchstrahlten Netzes zeigt Abb. 3. HOTTENROTH wählte die Anordnung so, daß er hinter dem Netz zunächst eine magnetische Linse anbrachte, nach deren Durchlaufen die Elektronen auf die Spiegelanordnung fielen. Um ein- und ausfallenden Strahlengang zu trennen, ohne zu schrägen Einfall zu haben, ordnete er vor dem

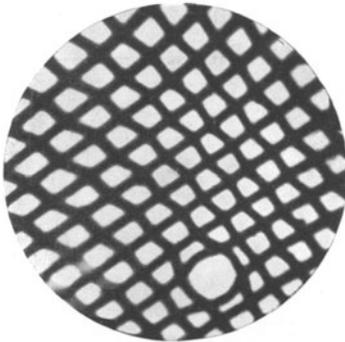


Abb. 3. Mit Hilfe von Elektronenlinse und Elektronenspiegel erhaltenes Bild eines Netzes.

Spiegel ein zum Strahlengang senkrechtes Magnetfeld an, wie es ähnlich BRÜCHE bei der Reflexion von Fadenstrahlen angewandt [EO IV, 9; Abb. 149] und v. BORRIES und RUSKA (19) für die Abbildung von Oberflächenmittels reflektierter Elektronen vorgeschlagen hatten (Abb. 21). Die vom Spiegel kommenden Elektronen gelangten auf den Leuchtschirm. Der Abb. 3 entnimmt man, daß schon jetzt bei Verwendung von Spiegeln gute Abbildungen zu erzielen sind.

2. Integration der Bewegungsgleichungen.

Die im vorigen Abschnitt besprochene numerische Lösung von (1) oder (3) ist nur geeignet, Überblick über spezielle Probleme zu verschaffen. Im allgemeinen wird man geschlossene Ausdrücke für die optischen Konstanten vorziehen. Wesentlich bequemer als nach dem in [EO III] geschilderten Verfahren erhält man die Konstanten, indem man dem Lösungsverfahren (3) nicht die Gl. (1), sondern eine vereinfachte, bereits von PICTH¹ angegebene Gleichung zugrunde legt². Man kann auf verschiedenen Wegen zu dieser Gleichung gelangen, von denen einer der folgende ist:

$$\text{Man setzt} \quad r = R(z) w(z) \quad (4)$$

in (1) ein und wählt die Funktion $w(z)$ so, daß in der Gleichung für R nur R und R'' , nicht aber das unbequeme Glied mit der 1. Ableitung $R' = \frac{dR}{dz}$ vorkommen soll. Dann wird $w = \Phi^{-1/4}$, also

$$r = R \cdot \Phi^{-1/4}. \quad (5)$$

Die Funktion R genügt der von PICTH angegebenen Gleichung

$$R'' = -\frac{3}{16} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} R, \quad (6)$$

¹ PICTH, J.: Ann. Physik 15, 926 (1932).

² Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn O. SCHERZER.

in die man jetzt wieder, wie oben, $R = \sum R_v$ einführen kann. Wir wollen der späteren Anwendung wegen $R_0 = A + Bz$ setzen, also die allgemeine Lösung von (6) hinschreiben. Das Ergebnis ist dann, wenn die Linse bei $z = a$ beginnt, für $z > a$:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= -\frac{3}{16} \int_a^z dz_1 \int_a^{z_1} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} (A + B\zeta_1) d\zeta_1, \\ R_2 &= \frac{9}{256} \int_a^z dz_2 \int_a^{z_2} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} d\zeta_2 \int_a^{z_2} dz_1 \int_a^{z_1} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} (A + B\zeta_1) d\zeta_1, \\ &\vdots \\ R_v &= \left(-\frac{3}{16}\right)^v \int_a^z dz_v \int_a^{z_v} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} d\zeta_v \int_a^{z_v} dz_{v-1} \dots \int_a^{z_1} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} (A + B\zeta_1) d\zeta_1. \end{aligned} \right\} (7)$$

Man erkennt, daß r_0 wegen der Einführung des ersten veränderlichen Faktors bereits eine bessere Näherung darstellt als das oben unter Gl. (3) so genannte $r_0 = R_0$. Ferner hat die folgende Herleitung der Brennweitenformel der Einzellinse den Vorteil, daß sie den Umweg über die Größe Φ'' , die bereits beim Übergang zu (6) herausfällt, vermeidet¹. Dieser Umstand ist hervorzuheben, weil die nachträgliche Elimination von Φ'' aus der Brennweitenformel durch partielle Integration reichlich unbefriedigend erscheint.

Für die Brennweite der *Einzellinse* erhält man unter Benutzung von $R = R_0 + R_1$, indem man einen Parallelstrahl ($R_0 = A$) einfallen läßt:

$$\frac{1}{f} = -\frac{r'_b}{r_a} = -\frac{R'_b}{R_0} = \frac{3}{16} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz, \quad (8)$$

wobei die Integration von $-\infty$ bis ∞ erstreckt werden kann, da außerhalb der Linse $\Phi' = 0$ ist; aus dem gleichen Grunde und weil $\Phi_{\infty} = \Phi_{-\infty}$, ist auch $r'_b/r_a = R'_b/R_0$.

Für kleine Linsenspannungen, d. h. wenn $\Phi = \Phi_0 + \Phi_1$ und überall $|\Phi_1/\Phi_0| \ll 1$ ist, stimmt die Formel (8) der ersten Näherung bereits mit der Formel der zweiten Näherung des oben angedeuteten Verfahrens überein, welches in erster Näherung den Faktor $1/8$ statt $3/16$ geliefert hätte.

¹ Man hätte den Übergang von (1) zu (6) auch in der Weise begründen können, daß man $r = R \cdot v(\Phi)$ gesetzt und verlangt hätte, daß in der Differentialgleichung für R nunmehr Φ'' nicht mehr vorkommen soll. Diese Forderung ist besonders von Wichtigkeit, wenn es sich um die Berechnung von Bahnen aus experimentell bestimmten Potentialfeldern handelt, bei denen die zweite Ableitung bereits mit erheblichen Fehlern verbunden ist. Von dieser Überlegung ist wohl auch PICHT ausgegangen, der jedoch die Differentialgleichung (6) nach ganz anderen Gesichtspunkten erörterte und löste.

Im Falle der *Immersionlinse* ist jetzt $r'_b = \Phi_b^{-1/4} R'$, $r_a = \Phi_a^{-1/4} R_0$, also

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f_b} = -\frac{r'_b}{r_a} = -\left(\frac{\Phi_a}{\Phi_b}\right)^{1/4} \cdot \frac{R'_b}{R_0} = -\frac{3}{16} \left(\frac{\Phi_a}{\Phi_b}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \\ \text{und}^1 \\ \frac{1}{f_a} = -\frac{3}{16} \left(\frac{\Phi_b}{\Phi_a}\right)^{1/4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

wenn wir die auf den Gegenstandsraum bezüglichen Größen mit dem Index a , die auf den Bildraum bezüglichen Größen mit dem Index b versehen.

Die z -Koordinaten z_{Hb} , z_{Ha} der Hauptebenen sind nach [EO III, 7] Gl. (19) aus dem Verlauf eines Parallelstrahls ($R_0 = A$) zu gewinnen:

$$\left. \begin{aligned} z_{Hb} = z_b + \frac{r_a - r_b}{r'_b} = f_b \left[\left(\frac{\Phi_a}{\Phi_b}\right)^{1/4} - 1 \right] + \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \right|, \\ z_{Ha} = f_a \left[\left(\frac{\Phi_b}{\Phi_a}\right)^{1/4} - 1 \right] + \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \right| \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

mit dem Schwerpunkt

$$z_{HS} = \frac{1}{2} (z_{Hb} + z_{Ha}) = -\frac{1}{2} (f_b + f_a) + \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \right|.$$

Der Abstand h der Hauptpunkte folgt daraus unter Benutzung der Beziehung $f_a : f_b = -\sqrt{\Phi_a} : \sqrt{\Phi_b}$ zu

$$h = z_{Hb} - z_{Ha} = -(\sqrt{f_b} - \sqrt{-f_a})^2, \quad (11)$$

wobei wir davon Gebrauch gemacht haben, daß gemäß (9) $f_b > 0$, $f_a < 0$ ist. Nach (10) ist bei einer Linse mit ständig wachsendem oder abnehmendem Potential $z_{HS}/(\Phi_a - \Phi_b) > 0$, wenn der Nullpunkt von z im Schwerpunkt von Φ'^2 liegt ($\int_{-\infty}^{\infty} z \Phi'^2 dz = 0$), und nach (11) ist immer

$h < 0$. Wir stellen also fest, daß die Hauptpunkte der üblichen Immersionlinse nach der Seite des kleineren Brechungsindex hin verschoben sind und überschlagen liegen.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Messungen von HESS (86) und den von ihm durchgeführten optischen Überlegungen (Abb. 4)², in deren Verlauf auch eine Definition der „wahren Ersatzlinse“ gegeben wurde. Man betrachtet sie zweckmäßigerweise an Stelle der „Ersatzlinse“, die man erhält, wenn man entsprechende Bild- und

¹ Die aus den Bewegungsgleichungen gewonnenen Größen f_b und f_a müssen natürlich auch der Relation aus der Optik $f_b : f_a = -\sqrt{\Phi_b} : \sqrt{\Phi_a}$ genügen.

² Hier ist anzumerken, daß die der Auffindung der wahren Ersatzlinse *w.E.* dienenden Strahlen AS und $S'B$ (S und S' in gleichem Achsenabstand) nicht, wie bei HESS angegeben, zugeordnete Strahlen im Gegenstands- und Bildraum sind. Die übrigen Folgerungen bleiben aber richtig.

Gegenstandspunkte miteinander verbindet und im Schnittpunkt dieser Verbindungslinie mit der optischen Achse den Ort der Ersatzlinse postuliert.

Die Gl. (9) bis (11)¹, nehmen für den Fall einer Einzellinse besonders einfache Formen an. Die erste Gl. (9) geht in die bereits angegebene Gl. (8) über, die zahlenmäßig *beide* Brennweiten der Einzellinse (sie unterscheiden sich nur im Vorzeichen) angibt. Die Lage der

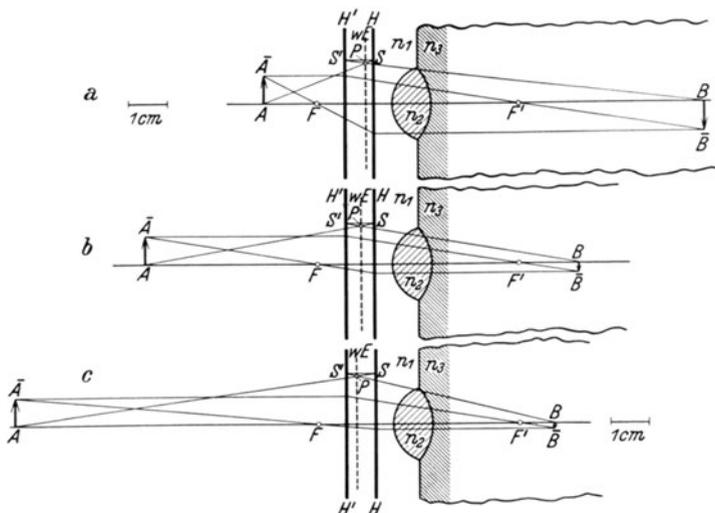


Abb. 4 a—c. Lage der wahren Ersatzlinse $w.E.$ im Vergleich zu den Hauptebenen H, H' einer optischen Immersionslinse bei verschiedenen Lagen des Gegenstandes AA' (Bild BB'). $n_1 : n_2 : n_3 = 1 : 2 : 3$; $r_1 = 10$ mm, $r_2 = -15$ mm, $d = 10$ mm.

Hauptpunkte wird besonders einfach: Für die Einzellinse bestimmen allein die zweiten Summanden der Gl. (10) die Lage der Hauptpunkte; deren Abstand verschwindet in der durchgeführten Näherung².

Man erhält also für die elektrische Einzellinse:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{f_a} = \frac{1}{f_b} = \frac{3}{16} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz, \\ z_{Ha} = z_{Hb} = z_{Hs} = \int_{-\infty}^{\infty} z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz. \right. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

¹ Sie entsprechen [EO III, 7] Gl. (25), die aber dort nur für kleine Linsenpotentiale abgeleitet wurde.

² Daß der Hauptpunktstand h in dieser Näherung für die Einzellinse, nicht aber für die Immersionslinse Null wird, ist ebenso wie die Verschiebung der Hauptpunkte von der geometrischen Linsenmitte durch die Verschiedenheit der Brechungsindizes begründet; h ist ja im wesentlichen durch diese Verschiedenheit, nämlich durch die Differenz von vorderer und hinterer Brennweite, bestimmt.

Wir haben diese Gleichungen deshalb explizit hingeschrieben, weil es von Interesse ist, sie mit den entsprechenden magnetischen Formeln zu vergleichen. Die Brennweitenformeln sind lange bekannt; die Hauptpunkte lassen sich nach den von SCHERZER entwickelten Methoden aus [EO III, 7], Gl. (17) und (19) unmittelbar ableiten¹

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{f_a} = \frac{1}{f_b} = \frac{e}{8m\Phi_0} \int_{-\infty}^{\infty} H^2 dz, \\ z_{Ha} = z_{Hb} = z_{Hs} = \int_{-\infty}^{\infty} z H^2 dz \left| \int_{-\infty}^{\infty} H^2 dz. \right. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Hier entspricht Φ_0 der bei einer rein magnetischen Linse konstanten Elektronenenergie. Die Ähnlichkeit ($\Phi' = E$ ist die Feldstärke des elektrischen Feldes) der Gl. (12) und (13) ist erstaunlich, wenn man bedenkt, wie verschieden die beiden Felder auf die Elektronen einwirken. Die Ähnlichkeit ist darin begründet, daß bereits die Bewegungsgleichungen im elektrischen und magnetischen Feld, wenn man mittels (5) von der physikalisch sinnvollen Größe r zu der mathematisch definierten Größe R übergeht, nach (6) und (1) bis auf konstante Faktoren in den Feldstärken gleich sind:

$$\begin{aligned} \text{elektrisch:} \quad R'' &= -\frac{3}{16} \frac{E^2}{\Phi^2} R \quad \text{mit } E = \Phi', \\ \text{magnetisch:} \quad R'' &= -\frac{e}{8m} \frac{H^2}{\Phi_0} R. \end{aligned}$$

Man erkennt, daß die Feldstärken E und H in gleicher Weise auftreten. Wollte man danach bestimmte Linsenarten einander zuordnen, so hätte man die gewöhnliche magnetische Linse, die durch eine einfache Spule dargestellt wird, nicht der elektrischen Einzellinse, sondern der Immersionslinse an die Seite zu stellen². Der elektrischen Einzellinse entspricht dagegen erst die aus zwei entgegengesetzt gewickelten Spulen zusammengesetzte Linse. Da die Namen Immersionslinse und Einzellinse für diese magnetischen Linsen gegenstandslos sind [EO II, 9] könnte man von Linsen *ohne* und *mit* Feldumkehr³ sprechen. Spezielle Formen von Linsen der ersten Art sind Immersionslinse und magnetische Linse⁴, von Linsen der zweiten Art die Einzellinse und die magnetische Linse ohne Drehung [II, 2]. Die eben vorgenommene Einteilung wird noch dadurch gerechtfertigt, daß die letztgenannten Linsen die eigentlichen Analoga zu den üblichen optischen Linsen darstellen, indem sie

¹ Wir betonen diese Tatsache deshalb, weil die von WALLAUSCHEK und BERGMANN (164) durchgeführte Ableitung von recht komplizierten Rechenverfahren Gebrauch macht, deren Verwendung für die oben auf einfachem Wege hergeleiteten und einfach gebauten Formeln nicht notwendig ist.

² Bereits in [EO II, 17] wurde diese Zuordnung beiläufig erwähnt.

³ Nicht *Potentialumkehr* (106), denn bei der Einzellinse kehrt nicht das Potential, sondern das Feld um.

⁴ Unter diesem Gesichtspunkt ist auch die Bezeichnung der magnetischen Linse ohne Feldumkehr als einer „Einzellinse“ (35) zu vermeiden.

gleiche Brechungsindizes auf beiden Seiten haben und (bei nicht zu dicken Linsen) ein umgekehrtes Bild liefern. Den „Linsen ohne Feldumkehr“ fehlt dagegen eine dieser beiden Eigenschaften.

Während wir bisher alle optischen Konstanten einer Linse aus dem Verlauf eines Parallelstrahles ($R_0 = A$) abgeleitet haben, sei erwähnt, daß bei Linsen, die eine Symmetrieebene besitzen [wo also im elektrischen Fall $\Phi(z) = \Phi(-z)$, im magnetischen $H(z) = H(-z)$ ist], aus dem Verlauf eines Mittelstrahles ($R_0 = Bz$) in 1. Näherung bereits der Hauptpunktabstand h zu gewinnen ist, der sonst — vgl. (12) und (13) — in der gleichen Näherung zu Null herauskommt:

Für die *symmetrische elektrische Einzellinse* wird nach (7) mit $R_0 = Bz$

$$R = R_0 + R_1 = B \left(z - \frac{3}{16} \int_0^z dz \int_0^z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} z dz \right),$$

also nach Abb. 5

$$z_{Hb} = z_b - \frac{r_b}{r'_b} = -\frac{3}{16} \int_0^\infty \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} z^2 dz,$$

wobei wir wieder die Integration bis $+\infty$ erstreckt haben, was erlaubt ist, sobald Gegenstand und Bild praktisch außerhalb der Linse liegen. Die Hauptebenen liegen hier also wie auch bei der Immersionslinse überschlagen¹.

Die Brennweite spezieller elektrischer Linsen bei relativistischen Geschwindigkeiten der Elektronen berechneten WEBSTER, HANSEN und KIRKPATRICK (165, 65), nachdem OLLENDORFF und WENDT² bereits die Brennweiten magnetischer Linsen für diesen Fall angegeben hatten.

3. Anwendung optischer Methoden³.

Es sind in der Zeit seit 1933 verschiedene Versuche unternommen worden, aus einfachen Linsenformeln, z. B. der Lochblendenformel von DAVISSON und CALBICK [EO III, 3], die optischen Bestimmungsstücke komplizierterer Linsen abzuleiten. Dieses Vorgehen ist besonders dann von Nutzen, wenn es gilt, Aussagen über eine dicke Linse zu machen, die nur aus zwei (oder zum mindesten sehr wenigen) wirksamen Teilen (Lochblendenlinsen) besteht. Wenn es sich um zwei dünne Linsen handelt, die in einem Medium, z. B. Luft, im Abstand d voneinander auf gemeinsamer Achse aufgestellt sind, so kennt man aus der Optik her die Formel $\frac{1}{f} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{d}{f_1 f_2}$. In der Elektronenoptik ist die Bedingung, daß zu

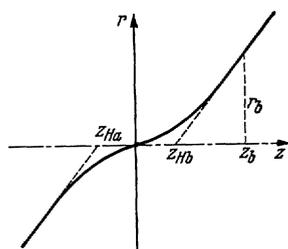


Abb. 5.
Zur Bestimmung der Hauptpunkte bei einer symmetrischen Linse.

¹ Dieses Ergebnis, das für die Immersionslinse bereits aus optischen Analogiebetrachtungen folgt (vgl. Abb. 4), fanden MALOFF und EPSTEIN (118) auf Grund numerischer Rechnungen (Konstruktion des Strahlenganges) auch für das Immersionsobjektiv.

² OLLENDORFF, F. u. G. WENDT: Z. Physik. 76, 655 (1932).

³ Einer allgemeinen Übersicht ist der Bericht von HENRIOT (79) gewidmet.

beiden Seiten einer Linse dasselbe Medium, d. h. gleicher Brechungsindex oder gleiches Potential herrscht, nur selten erfüllt. Für diesen allgemeinen Fall, daß zwei Linsen drei verschiedene Medien trennen, hat man in der Optik die Formeln zu benutzen¹

$$f_b = f_{1b} f_{2b} / k; \quad f_a = -f_{1a} f_{2a} / k \quad \text{mit} \quad k = f_{1b} - f_{2a} - d, \quad (14)$$

wo der Index 1 oder 2 auf die erste oder zweite Linse, a oder b auf den Raum vor oder hinter der Linse hinweist. Die Formeln werden übersichtlicher, obwohl sie an Symmetrie verlieren, wenn man z. B. die Formel für f_b in einer dem üblichen Ausdruck ähnlichen Gestalt schreibt:

$$\frac{1}{f_b} = \frac{n}{n_b} \frac{1}{f_{1b}} + \frac{1}{f_{2b}} - \frac{d}{f_{1b} f_{2b}}.$$

Dabei sind die Brechungsindizes der Reihe nach mit n_a, n, n_b bezeichnet (Abb. 6).

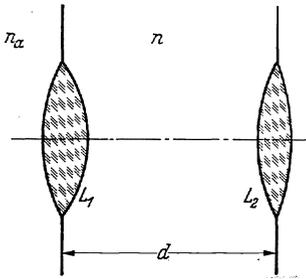


Abb. 6. Zusammengesetztes System.

Die Formeln (14) sind ohne weiteres auf die Elektronenoptik übertragbar, wenn es sich um die Zusammensetzung zweier dünner Immersionslinsen, die in einem größeren Abstand d voneinander angebracht sind, handelt (74). Ein solches System wäre eine Einzellinse, bei der

die mittlere Elektrode als Zylinder, die äußeren Elektroden als Blenden ausgebildet sind, deren Durchmesser und Entfernung von dem Zylinder klein ist gegen die Zylinderlänge. Man hätte dann die Brennweiten f_{1b} und f_{2b} aus (9) zu berechnen und erhält für die Brennweite f_b der Einzellinse eine Formel, die gegenüber der für dünne Linsen gültigen Formel (12) insofern verbessert ist, als sie die Entfernung d der beiden Linsen L_1 und L_2 berücksichtigt. Für die Entfernung d ist die Differenz der auf die beiden (als dünn betrachteten) Linsen bezogenen mittleren Hauptpunktkoordinaten (Differenz der Werte von z_{HS}) einzusetzen. Unter der Annahme einer um $z = 0$ symmetrischen Anordnung wird nämlich nach (12)

$$\frac{1}{f_b} = \frac{3}{8} \int_0^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz,$$

während nach (14) und (9)

$$\frac{1}{f_b} = \frac{3}{8} \int_0^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \left\{ \frac{n_I + n_A}{2 \sqrt{n_I n_A}} - \frac{3}{16} \int_0^{\infty} z \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz \right\}$$

wird²; n_I und n_A stehen als Abkürzung für die Brechungsindizes im Innern und im Äußeren der Einzellinse ($n_A = n_a = n_b$; $n_I = n$ in der

¹ Vgl. z. B. M. BORN: Optik. § 24. Berlin 1933.

² Man beachte, daß die untere Integrationsgrenze 0 und nicht $-\infty$ ist.

obigen Bezeichnungsweise), mit den entsprechenden Potentialen hängen die Brechungsindizes bekanntlich gemäß $n \sim \sqrt{\Phi}$ zusammen.

Will man dagegen die Formeln (14) dazu verwenden, um eine Immersionslinse aus zwei Lochblendenlinsen L_1 und L_2 zusammzusetzen, so stößt man auf Schwierigkeiten, da zwischen den beiden Lochblendenlinsen kein konstantes Potential herrscht. Man gelangt aber zu widerspruchsfreien Ergebnissen, wenn man annimmt, daß zwar die Linsen unmittelbar aneinander angrenzen¹, daß aber die durch ihre Hauptpunkte bestimmte Größe d gleich dem Blendenabstand sei (74). Führt man die beschriebene Rechnung aus, indem man die Trennstelle in die Mitte zwischen die Linsen legt, also $n^2 = \frac{1}{2}(n_a^2 + n_b^2)$, d. h. $\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_a + \Phi_b)$ setzt, so erhält man die [von HENNEBERG (74) nicht explizit angegebene] Formel für die Brennweite und den Hauptpunkt einer Immersionslinse (Hauptpunkt relativ zur Linsenmitte)²:

$$\begin{aligned} \frac{1}{f_b} &= \frac{3}{8} \frac{1}{d} \sqrt{\frac{\Phi_b}{\Phi_a}} \left(1 - \frac{\Phi_a}{\Phi_b}\right) \left(1 - \sqrt{\frac{\Phi_a}{\Phi_b}}\right) \cdot \Theta_f, \\ z_{Hb} &= \frac{d}{2} \left(1 - \frac{8}{3} \frac{\Phi_b}{\Phi_a - \Phi_b} \cdot \Theta_h\right), \\ h &= -d \left(\frac{4}{3} \Theta_h - 1\right), \end{aligned}$$

wo

$$\Theta_f = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\Phi_a} + \sqrt{\Phi_b}}{\sqrt{\frac{1}{2}(\Phi_a + \Phi_b)}}\right)$$

und

$$\Theta_h = 3 \frac{\sqrt{\Phi_a} + \sqrt{\Phi_b}}{4 \sqrt{\frac{1}{2}(\Phi_a + \Phi_b)} + \sqrt{\Phi_a} + \sqrt{\Phi_b}}$$

ist. Dabei liegt Θ_f zwischen 0,90 (für $\Phi_a/\Phi_b=0$ oder ∞) und 1 (für $\Phi_a/\Phi_b=1$), Θ_h zwischen 0,78 und 1. Die gleichen Ausdrücke, wobei nur Θ_f und Θ_h gleich 1 zu setzen sind, erhält man, wenn man nach Rechnungen von HENNEBERG und RECKNAGEL die Elektronenbahnen in einem homogenen Feld [dem Feld $(\Phi_b - \Phi_a)/d$ zwischen den Linsen] wirklich ausrechnet und an den Enden die durch die Inhomogenitäten des Feldes bedingte Linsenwirkung nach der Formel von DAVISSON

¹ Als Grenzstelle kann man entweder den Mittelpunkt oder sonst irgendeinen Punkt zwischen beiden Linsen annehmen.

² BENHAM (12) und BEDFORD (7) haben ähnliche Formeln für die Brennweite abgeleitet. Ersterer hat jedoch in (14) den Faktor $\frac{n}{n_b}$ bei $\frac{1}{f_b}$ fortgelassen, letzterer das Glied $\frac{1}{f_1 b f_2 b}$, hat m. a. W. die Veränderung des Achsenabstandes r zwischen den beiden Linsen vernachlässigt. Das macht, wie auch SCHERZER in einem anderen Fall zeigte [Z. Physik. 80, 193 (1933)] einen Faktor $\frac{3}{2}$ im Ergebnis aus.

und CALBICK berücksichtigt. Obwohl diese Ableitung etwas mühsamer als die nach den optischen Formeln (14) erscheint, gibt sie doch das einfachere Ergebnis ($\Theta_f = \Theta_h = 1$); hinsichtlich der Güte sind aber beide Verfahren gleich zu werten.

Das gleiche Verfahren kann man auch zur Berechnung komplizierterer Linsen benutzen. Dabei wird man oft nicht ohne Kenntnis des Potentialverlaufs auf der Achse auskommen, der bei der soeben gegebenen Ableitung nicht benötigt wurde. Als Beispiel diene die symmetrische Einzellinse, deren Achsenpotential durch den folgenden aus geraden Stücken bestehenden Verlauf ersetzt gedacht sei: $\Phi = \Phi_A$ für $|z| > \frac{1}{2}l + d$ (außerhalb der Linse), $\Phi = \Phi_I$ für $|z| < \frac{1}{2}l$ (Gebiet der Mittelelektrode); die feldfreien Innen- und Außengebiete werden durch je ein Gebiet ($\frac{1}{2}l < |z| < \frac{1}{2}l + d$) mit dem Feld $(\Phi_A - \Phi_I)/d$ getrennt. Man erhält für die Linsenkonstanten die Ausdrücke

$$\frac{1}{f_b} = -\frac{1}{f_a} = \frac{3}{8} \frac{1}{d} \frac{(2 + \sigma)^2}{(1 + \sigma)^3} \left[2 + 3\sigma - \frac{3}{8} \frac{l}{d} (2 + \sigma)^2 \right],$$

$$z_{Hb} = -z_{Ha} = d + \frac{1}{2}l - d \frac{(1 + \sigma)^2}{2 + \sigma} \frac{32d + 4(4 - \sigma^2)l}{8(2 + 3\sigma)d - 3(2 + \sigma)^2 l}$$

mit $\sigma = \sqrt{\Phi_A/\Phi_I} - 1$.

Die angegebenen Formeln werden für den Fall, daß man mit der Annäherung des Potentials ohne das Mittelstück $\Phi = \Phi_I$ auskommen kann, wesentlich einfacher, wie man sich leicht überzeugt, indem man $l = 0$ setzt. Auch für den Fall der schwachen Linse (kleines σ) lassen sich die Formeln beträchtlich vereinfachen; wie es sein muß, wird dann $1/f_b \approx 3\sigma^2/2d$ und $z_{Hb} \approx 0$.

Auf dem Wege über die entsprechenden optischen Formeln hatte auch PICHT seine Formeln für die Elektronenlinse abgeleitet und in 1. Näherung (d. h. unter Vernachlässigung der Abstände d der brechenden Flächen voneinander) für die Brennweite erhalten:

$$\frac{\sqrt{\Phi_b}}{f_b} = \sum_k \frac{\sqrt{\Phi_k}}{f_k} = \int \sqrt{\Phi} \frac{\Phi' dz}{4\Phi}.$$

BOUWERS (18) hat nun, allerdings in willkürlicher Weise, versucht, die „unbequemen“ Faktoren $\sqrt{\Phi_k}$ zu unterdrücken, also die Formel für die Zusammensetzung optischer Einzellinsen anzuwenden¹. Er erhält

$$\frac{1}{f} = \sum_k \frac{1}{f_k} = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi''}{\Phi} dz = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Phi'^2}{\Phi^2} dz,$$

¹ Seine Rechnungen beziehen sich eigentlich auf Zylinderlinsen, können aber, wie bereits erwähnt, sofort auf rotationssymmetrische Linsen übertragen werden.

mithin eine gegenüber (8) um den Faktor $4/3$ größere Brechkraft. Obwohl diese Ableitung theoretisch nicht zu rechtfertigen ist, liefert sie zum mindesten in dem Fall der von JOHANNSON und SCHERZER untersuchten Einzellinse¹ bessere Ergebnisse als die anderen Formeln erster Näherung. Da man diese Übereinstimmung als Zufall anzusehen hat, können wir der Formel von BOUWERS nur geringen Wert beimessen².

4. Analytisch auswertbare Linsenformeln.

Voraussetzung für die analytische Darstellung des Strahlenganges — oder mindestens des genäherten Strahlengangs in einer dünnen Linse, wie sie durch die Näherungen

$r_0 + r_1$, $r_0 + r_1 + r_2$ usw. nach Gl. (3) erreicht wird — ist die Möglichkeit, das Potential analytisch darzustellen. Solche Möglichkeiten sind im Gebiet der elektrischen Linse nicht sehr zahlreich. Das Potentialfeld der einfachsten Linse, der Lochblende, mit ein- oder beiderseitig sich anschließendem Feld ist frühzeitig berechnet und dargestellt worden³.

Den Modellen elektrischer Linsen [EO III, 3, 5, 8; Anhang m] wurden von BRÜCHE und RECKNAGEL Modelle magnetischer Linsen an die Seite gestellt (35). Auch auf Modelle für zeitlich veränderliche Felder, die zuerst HUDEC (92) erwähnt hatte, sind BRÜCHE und RECKNAGEL näher eingegangen (35).

Die einfachste Einzellinse ist der aufgeladene Kreisring. Zahlenwerte und Zeichnungen über den Verlauf des Feldes eines solchen Ringes sind bei TALLQVIST (160) zusammengestellt.

Das Potentialfeld eines Drahtes und eines konzentrischen mit einem Schlitz versehenen Zylinders, das der von DAVISSON und CALBICK benutzten Anordnung entspricht⁴, wurde von FRY (57) berechnet. Für den Fall einer Zerstreuungslinse zeichnete er das Potentialfeld (Abb. 7).

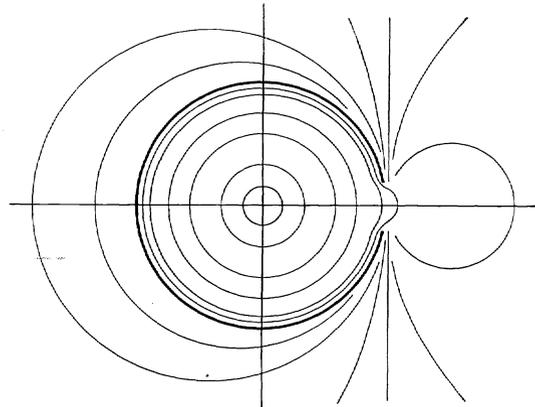


Abb. 7. Potentialfeld von Draht und konzentrischem geschlitztem Zylinder.

¹ JOHANNSON, H. u. O. SCHERZER: Z. Physik. 80, 183 (1933).

² Bei BOUWERS findet sich weiterhin eine halbempirische Brennweitenformel für die Einzellinse, die ebenfalls zu recht guter Übereinstimmung führt.

³ Vgl. F. OLLENDORFF: Potentialfelder der Elektrotechnik. Berlin: Julius Springer 1932, sowie die Arbeiten von FRY, GLASER und HENNEBERG (57, 75, 60).

⁴ Vgl. die schematische Zeichnung in [EO III, 3; Abb. 68].

Die Elektronenbahnen in konzentrischen Zylindern wurden im Hinblick auf Abbildungsfragen von SEEMANN (152) berechnet.

Für eine Reihe von Linsen, unter denen sich auch die Immersionslinse befindet, läßt sich das Potential exakt angeben. Es sind dies die Linsen, die aus Zylindern gleichen Durchmessers auf verschiedenem Potential bestehen.

Das Potentialfeld einer solchen Immersionslinse wurde zuerst durch Messungen im elektrolytischen Trog ermittelt (36, 101). Eine empirische Formel wurde von KIRKPATRICK und BECKERLEY (101), eine exakte Formel von WEBSTER und HANSEN (65) angegeben. RECKNAGEL berechnete das Potential einer entsprechend aus mehreren Zylindern gebauten Linse.

Diese Formeln lassen sich, worauf wir hier nur hinweisen können, zur analytischen Bestimmung der Brennweite einer Immersions- oder Einzellinse für den Fall hoher Energie der einfallenden Elektronen benutzen (65).

Vorteilhafter hinsichtlich der analytischen Auswertbarkeit sind die Formeln für magnetische Linsen. Das rührt daher, daß das Magnetfeld des Kreisstromes, welches sich auf der Achse als elementare Funktion hinschreiben läßt, bereits den einzigen Typ der einfachen magnetischen Linse darstellt und daß sich aus ihm die Felder von (ungekapselten) Spulen, ebenfalls auf analytischem Wege, herleiten lassen (55). Das exakte Potential im ganzen Raum führt allerdings auch beim Kreisstrom bereits auf elliptische Integrale; aber dessen Kenntnis ist selbst für die Fehlertheorie nicht notwendig, da auch hier Reihenentwicklungen für kleine Achsenabstände ausreichen.

Wir wollen hier über das magnetische Feld eines Kreisstromes berichten. Das magnetische Feld auf der Achse eines Kreisstromes hat bekanntlich die Form

$$H(z) = \frac{2\pi J r_0^2}{(r_0^2 + z^2)^{3/2}},$$

wo r_0 der Radius des Kreises und J der Spulenstrom ist¹. Die Bewegungsgleichung (1) nimmt dabei die Form an

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{\pi^2 e J^2}{2 m \Phi_0} \frac{r_0^4}{(r_0^2 + z^2)^3} r = 0. \quad (15)$$

Diese Gleichung läßt sich wieder nach dem durch Gl. (3) beschriebenen Verfahren lösen, wobei es jedoch zweckmäßig ist, die Brennpunkte durch den Verlauf eines Parallelstrahles, die Hauptpunkte durch den Verlauf eines Mittelstrahles festzulegen. Führt man dieses Verfahren durch, so erhält man zunächst für einen bei $z = -s$ und $z = +s$

¹ Verwendet werden wie in [EO] abs. elektromagnetische Einheiten, in denen $\oint H ds = 4\pi J$ ist.

abgeschnittenen Kreisstrom¹

$$\frac{1}{f_b} = -\frac{1}{f_a} = \frac{3\pi^2}{8} \frac{eJ^2}{m\Phi_0} \cdot \frac{1}{r_0} \left(\operatorname{arctg} \frac{s}{r_0} + \frac{s r_0}{r_0^2 + s^2} + \frac{2}{3} \frac{s r_0^3}{(r_0^2 + s^2)^2} \right),$$

$$z_{Hb} = -z_{Ha} = -\frac{\pi^2}{16} \frac{eJ^2}{m\Phi_0} \cdot r_0 \left(\operatorname{arctg} \frac{s}{r_0} + \frac{s r_0 (s^2 - r_0^2)}{(s^2 + r_0^2)^2} \right),$$

$$h = z_{Hb} - z_{Ha} = -\frac{\pi^2}{8} \frac{eJ^2}{m\Phi_0} \cdot r_0 \left(\operatorname{arctg} \frac{s}{r_0} + \frac{s r_0 (s^2 - r_0^2)}{(s^2 + r_0^2)^2} \right).$$

Die Bilddrehung ψ ist dabei gegeben durch

$$\psi = \sqrt{\frac{2e}{m\Phi_0}} \pi J \cdot \frac{s}{\sqrt{r_0^2 + s^2}}.$$

Geht man zu dem Grenzfalle $s \rightarrow \infty$ (volles Feld des Kreisstromes) über, was für große Gegenstands- und Bildweiten erlaubt ist, so nehmen die Gleichungen die folgende einfache Form an

$$\frac{1}{f_b} = -\frac{1}{f_a} = \frac{3\pi^3}{16} \frac{eJ^2}{m\Phi_0} \frac{1}{r_0}, \quad z_{Hb} = -z_{Ha} = -\frac{\pi^3}{32} \frac{eJ^2}{m\Phi_0} r_0,$$

$$\psi = \sqrt{\frac{2e}{m\Phi_0}} \cdot \pi J.$$

Die Hauptebenen der Kreisstromlinse liegen also, in Übereinstimmung mit den Experimenten von *RUSKA (143)* an gekapselten Spulen, überschlagen. Dieses Ergebnis ist verständlich, wenn man bedenkt, daß nach (15) die Bewegung von periodischem Typ (Sinus!) ist, die Bahn eines durch die Linsenmitte gehenden Elektrons also etwa so aussieht, wie es in *Abb. 8a* dargestellt ist. Bei der gewöhnlichen symmetrischen Glaslinse liegen hingegen die Verhältnisse gerade umgekehrt (*Abb. 8b*).

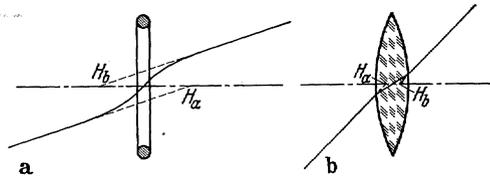


Abb. 8 a und b. Relative Lage der Hauptpunkte. a bei der magnetischen Linse; b bei einer optischen Linse.

5. Fehlertheorie.

Wie in der Optik ist in der Elektronenoptik *ein* Linsenfehler vor den übrigen ausgezeichnet, der chromatische Fehler. Da er sich auch im Strahlenverlauf gemäß der GAUSSschen Dioptrik bemerkbar macht, ist seine Beseitigung von großer Wichtigkeit. Daher ist seine Behandlung getrennt von den übrigen Linsenfehlern gerechtfertigt, und es sollen in a) der chromatische, in b) die übrigen (geometrischen) Fehler behandelt werden.

¹ Die Brennweitenformel wurde bereits von *RUSKA (143)* und *HENRIOT (79)* angegeben. — Die Ergebnisse stehen, wie wir hier im Einvernehmen mit den Herren *WALLAUSCHEK* und *BERGMANN* feststellen können, im Widerspruch zu denen ihrer Arbeit (164). Ihre Lösung der Gl. (15) ist eine Reihenentwicklung, die zwar überall, aber gerade im Nullpunkt nicht, absolut konvergiert. Ihre Schlußfolgerung, daß das magnetische Feld eines Kreisstromes als Näherung für eine magnetische Linse nicht zu gebrauchen sei, ist daher nicht stichhaltig.

a) *Der chromatische Fehler.* Sowohl theoretisch als auch experimentell ist man früh auf den chromatischen Fehler von Elektronenlinsen aufmerksam geworden. So stellten HENNEBERG und RECKNAGEL (77), die die chromatischen Fehler der gebräuchlichsten Bildwandler [II, 4] untersuchten, die Überlegenheit der kurze Elektronenlinsen benutzenden Anordnungen gegenüber denen mit homogenen Feldern fest.

Versuche zur Herstellung achromatischer Linsen sind zu wiederholten Malen unternommen worden. So finden wir zwei Vorschläge von v. ARDENNE [EO III, 11], die sich jedoch leider als gegenstandslos erwiesen (26, 5). Zwar wurde von HENNEBERG (73), vgl. [EO III, 11], eine Anordnung angegeben, die für Elektronen verschiedener Geschwindigkeit gleiche Brennweiten liefert

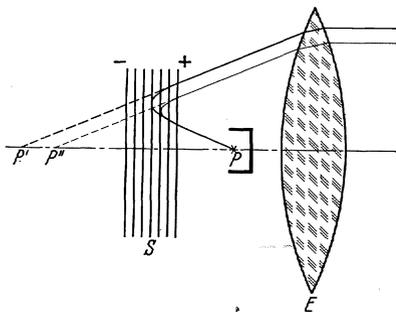


Abb. 9. Schema zur Erzielung chromatisch korrigierter Abbildungssysteme.

(die Lage der Brennpunkte wurde gar nicht untersucht), jedoch konnte SCHERZER¹ zeigen, daß es eine chromatisch korrigierte Elektronenlinse oder Linsenkombination (gleiche Brennpunkte und Hauptpunkte für Strahlen verschiedener Geschwindigkeit) nicht gibt.

Beschränkt man sich jedoch nicht auf Linsen, sondern nimmt auch Elektronenspiegel hinzu, so lassen sich nach HENNEBERG und RECK-

NAGEL chromatisch korrigierte Systeme angeben, wie wir es an Hand von Abb. 9 für einen besonders einfachen Fall erläutern wollen. Es soll die von einem Punkt ausgehende inhomogene Elektronenstrahlung parallel gemacht werden. Wie in der Optik beschränken wir uns auf die Betrachtung zweier Geschwindigkeiten, lassen also die etwa übrigbleibenden Abweichungen, das sekundäre Spektrum, außer acht. Der emittierende Punkt ist P . Bringen wir jetzt in der Nähe der Quelle einen Spiegel S an, den wir idealisiert als begrenztes homogenes Feld annehmen wollen, so wird ein (stark ausgezogener) Strahl hoher Geschwindigkeit tief in den Spiegel eindringen, ein (schwach gezeichneter) Strahl niedriger Geschwindigkeit weniger tief. Der erste Strahl scheint daher nach Verlassen des Spiegels von einem virtuellen Punkt P' , der zweite von P'' herzukommen². Da nun bei einer Elektronenlinse die Brennweite mit der Geschwindigkeit der Elektronen zunimmt, kann man eine Linse E so anbringen, daß ihre Brennpunkte für die betrachteten

¹ Nach freundlicher Mitteilung; die Arbeit erscheint in der Z. Physik. Zum Beweise machte SCHERZER von der Substitution (5) Gebrauch.

² Hier macht sich also ein grundlegender Unterschied zwischen Licht- und Elektronenoptik bemerkbar: In der Lichtoptik fallen alle Punkte P' , P'' zusammen. Die Achromasie der Spiegel wird in der Optik daher zur Herstellung achromatischer Abbildungssysteme, die dort ohne Linsen arbeiten, benutzt (Spiegelfernrohr).

Geschwindigkeiten mit den Punkten P' und P'' zusammenfallen. Die Strahlen verlassen daher die Linse als Parallelstrahlen.

Diese Möglichkeit der chromatischen Korrektur beruht darauf, daß sich die Farbabweichung des Spiegels infolge der Umkehr des Strahlenganges gegen die der Linse aufhebt. Man könnte auch sagen, daß Spiegel die Fähigkeit haben, schnelle Teilchen stärker zu beeinflussen als langsame, da erstere tiefer eindringen, also im ganzen einer größeren Kraft ausgesetzt sind als letztere.

b) *Die geometrischen Linsenfehler.* Die Theorie der Bildfehler beim Elektronenmikroskop hat, wie in der Optik, zwei Aufgaben zu erfüllen: Die erste ist die, die Fehler vorgegebener Systeme zu erkennen und zu berechnen, die zweite besteht darin, diese Berechnungen umgekehrt zur Auffindung von Systemen zu benutzen, bei denen gewisse Fehler völlig oder soweit wie möglich beseitigt sind.

Zur Behandlung der ersten Aufgabe kann man von den Bewegungsgleichungen der Elektronen ausgehen, wobei man nur die für den GAUSSschen Strahlengang gültigen Näherungsgleichungen (1) und (2) durch die strenge Gleichung zu ersetzen hat¹. Dieser Weg ist von SCHERZER eingeleitet worden [EO III, 21].

Von einem anderen Gesichtspunkt ist GLASER (61) ausgegangen. Er macht von der Tatsache Gebrauch, daß man für jedes elektronenoptische Feld einen elektronenoptischen Brechungsindex angeben kann, der so beschaffen ist, daß ein Lichtstrahl in einem Medium mit dem Brechungsindex μ in gleicher Weise verläuft wie der Elektronenstrahl in dem Feld [EO III, 14]. Durch die Angabe des Brechungsindex μ ist die Aufgabe auf das entsprechende optische Problem zurückgeführt.

GLASER ging zur Berechnung der Bildfehler so vor, daß er sich der SEIDELschen Koordinaten und des SEIDELschen Eikonals bediente². Da jedoch eine ausführliche Wiedergabe seiner Ableitung den Rahmen dieses Berichtes sprengen, eine gedrängte Beschreibung nur dem mit der Optik vertrauten Leser verständlich sein würde, wollen wir lediglich das Ergebnis hinschreiben und sogleich die Diskussion beginnen. Das für die Bildfehler dritter Ordnung maßgebliche SEIDELsche Eikonale S_4 hat die Form

$$S_4 = -\frac{A}{4} R^2 - \frac{B}{4} \varrho^2 - C \kappa^2 - \frac{D}{2} R \varrho - E R \kappa + F \varrho \kappa \left. \vphantom{S_4} \right\} \quad (16) \\ + G_{00} R \lambda - 2 G_{01} \kappa \lambda + G_{11} \varrho \lambda.$$

Die Veränderlichen R , ϱ , κ , λ hängen mit den SEIDELschen Koordinaten zusammen durch

$$R = x_0^2 + y_0^2, \quad \kappa = x_0 \xi_1 + y_0 \eta_1, \\ \varrho = \xi_1^2 + \eta_1^2, \quad \lambda = x_0 \eta_1 + y_0 \xi_1.$$

¹ In dieser Gleichung braucht man natürlich auch nur die Glieder derjenigen Größenordnung mitzunehmen, die der Größenordnung der zu untersuchenden Fehler entspricht.

² Vgl. z. B. M. BORN: Optik, § 29. Berlin 1933.

Die SEIDELschen Koordinaten $x_0 y_0$ und $x_1 y_1$ bezeichnen dabei zugeordnete Punkte in der Gegenstands- und Bildebene, während $\xi_0 \eta_0 \xi_1 \eta_1$ sich auf Eintritts- und Austrittspupille beziehen. Dabei sind, und das ist der Vorzug der SEIDELschen Koordinaten, die Längeneinheiten in diesen Ebenen so gewählt, daß für den GAUSSschen Strahlengang

$$x_1 = x_0 \quad y_1 = y_0 \quad \xi_1 = \xi_0 \quad \eta_1 = \eta_0$$

ist¹. Die Größen

$$\Delta x = x_1 - x_0, \quad \Delta y = y_1 - y_0$$

geben also die Abweichung vom GAUSSschen Strahlengang, d. h. die Bildfehler, an. Man gewinnt sie aus S_4 :

$$\Delta x = -\frac{\partial S_4}{\partial \xi_1}, \quad \Delta y = -\frac{\partial S_4}{\partial \eta_1}.$$

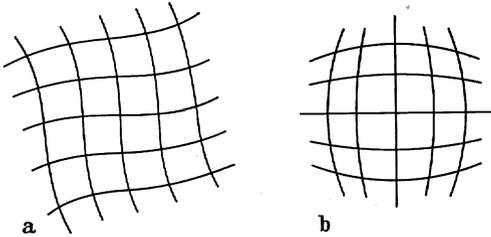


Abb. 10 a und b. Verzeichnung: Gl. (17 α); Bild eines Koordinatensystems. a anisotrop (Zerdrehung), $G_{00} = -0,025$; b isotrop, $E = -0,025$.

Wir wenden uns nun der Diskussion von (16) zu. Ein Vergleich mit der entsprechenden optischen Formel² zeigt, daß außer den bekannten, durch B ,

C, D, E, F gekennzeichneten Fehlern drei weitere durch $G_{00} G_{01} G_{11}$ bestimmte Fehler hinzukommen. Die von GLASER durchgeführte Berechnung

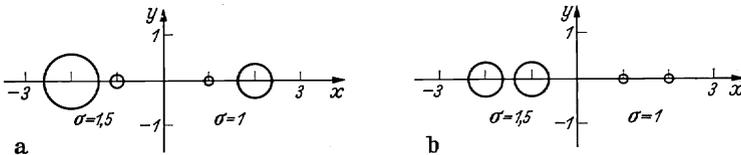


Abb. 11 a und b. Sphärische Aberration: Gl. (17 β); Zerstreuungskreise der Punkte $x = 1$ und $x = 2$, $y = 0$ für verschiedene σ . a anisotrop, $2 G_{01} = 0,1$; b isotrop, $B = 0,1$.

der Koeffizienten A bis G zeigt, daß die drei G durch das Magnetfeld, nämlich durch die von ihm hervorgerufene Drehung des Strahlenganges, bedingt sind.

Die erstgenannten Fehler — es handelt sich um sphärische Aberration (B), Astigmatismus und Bildwölbung (C, D), Verzeichnung (E) und Koma (F) — bieten nichts grundsätzlich Neues gegenüber der Lichtoptik. Das zeigt auch eine Experimentaluntersuchung von DIELS und KNOLL, welche die entsprechenden Fehler miteinander verglichen und, wie zu erwarten, keine Unterschiede fanden (43). Die nur bei Vor-

¹ Im Falle eines Magnetfeldes ist also das System $x_1 y_1$ gegen das System $x_0 y_0$ um den Winkel $\psi = \sqrt{\frac{e}{8m}} \int \frac{H}{\sqrt{\Phi}} dz$ gedreht.

² BORN: a. a. O., Gl. (3).

handensein eines Magnetfeldes auftretenden Fehler (G_{00}, G_{01}, G_{11}) stellen jedoch eine Erweiterung der früher bekannten optischen Fehler dar; gleichzeitig sind durch (16) bereits, wie GLASER zeigte (6I), alle Abbildungsfehler eines beliebigen inhomogenen anisotropen, rotations-symmetrischen Mediums erfaßt.

In den Abb. 10, 11, 12 sind in a die drei durch G_{00}, G_{01}, G_{11} bedingten Fehler den durch E, B und F bedingten Fehlern in b gegenübergestellt. Die einzelnen Fehler drücken sich für einen Punkt $x_0, y_0 = 0$ so aus:

$$\left. \begin{array}{ll}
 (\alpha) & \Delta y = -G_{00} x_0^3 & \Delta x = -E x_0^3 \\
 (\beta) & \Delta r = 2 |G_{01}| x_0^2 \sigma & \Delta r = |B| \sigma^3 \\
 (\gamma) & \left\{ \begin{array}{l} \Delta r = |G_{11}| x_0 \sigma^2 \\ \Delta y_m = 2 G_{11} x_0 \sigma^2 \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} \Delta r = F x_0 \sigma^2 \\ \Delta x_m = -2F x_0 \sigma^2 \end{array} \right.
 \end{array} \right\} \quad (17)$$

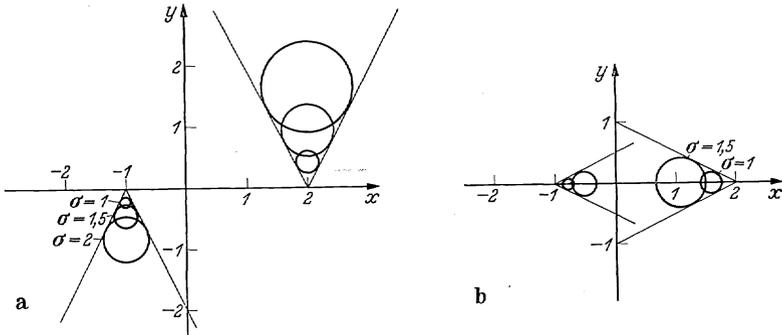


Abb. 12 a und b. Koma: Gl. (17 γ). Zerstreuungskreise der Punkte $x = -1$ und $x = +2, y = 0$ bei verschiedenen σ .
 a anisotrop, $G_{11} = 0,1$; b isotrop, $F = 0,1$.

wobei Δr der Radius des Zerstreuungskreises ist, der bei einer Blendenöffnung σ auftritt; Δx_m oder Δy_m gibt die Verschiebung seines Mittelpunktes in der x - oder y -Richtung an. Diese Analogie hat GLASER veranlaßt, für G_{00}, G_{01}, G_{11} die Namen anisotrope Verzeichnung (Zerdrehung), anisotrope sphärische Aberration und anisotrope Koma vorzuschlagen. Andererseits zeigen die Formeln und Abbildungen die charakteristischen Unterschiede: Während Verzeichnung [Gl. (17 α), Abb. 10] und Koma [Gl. (17 γ), Abb. 12] Fehler sind, die Abweichungen in Richtung des durch den Punkt gehenden Radiusvektors bedingen, verursachen die entsprechenden anisotropen Fehler Verdrehungen. Daher werden z. B. in Abb. 10 durch die Verzeichnung Kreuze in Kreuze, Kreise in größere Kreise verzerrt, dagegen bei der anisotropen Verzeichnung Kreise in Kreise, Kreuze in gekreuzte Parabeln 3. Ordnung. Diese Erscheinung legt den Namen Zerdrehungsfehler [EO III, 21] nahe.

Auch bei der sphärischen Aberration [Gl. (17 β), Abb. 11] zeigen sich Unterschiede: Die isotrope Aberration ist unabhängig vom Achsenabstand des Bildpunktes und nur abhängig von der Blendenöffnung σ ,

während die anisotrope sphärische Aberration quadratisch mit dem Achsenabstand wächst und in dieser Hinsicht der seitlichen sphärischen Aberration, einem Fehler 5. Ordnung, analog ist.

In Abb. 13 ist eine Aufnahme von MAHL wiedergegeben, die in Übereinstimmung mit Abb. 10a den Zerdrehungsfehler zeigt. Auch erkennt man die Wirkung der anisotropen sphärischen Aberration, die nach Gl. (17 β) eine zunehmende Verschwommenheit der Kreiskonturen nach dem Rand des Bildes zu bewirkt. Alle anisotropen (durch die G bestimmten) Fehler kehren, wie auch die Bilddrehung, ihr Vorzeichen



Abb. 13. Magnetisches Bild mit anisotropen Fehlern (Zerdrehung und sphärische Aberration), der Nordpol des Magnetfeldes weist nach hinten.

um, wenn man die Richtung des Magnetfeldes umkehrt. Dies wurde von MAHL für die Zerdrehung bestätigt, und der Drehsinn stimmt mit dem von GLASER angegebenen überein.

Die zweite der oben genannten Aufgaben, die Bestimmung einer Linse mit möglichst geringen Fehlern, ist von SCHERZER (149)¹ in Angriff genommen worden. Er fragte nach einer kurzen schwachen elektrischen Einzellinse geringster sphärischer Aberration. In der Bildebene hat ein Strahl, der die Linse im Abstand σ von der Achse (Öffnung der Aperturblende) durchsetzt, bei Berücksichtigung der sphärischen

Aberration, wie sich aus den Bewegungsgleichungen ergibt [EO III, 12] Gl. (36), den Achsenabstand

$$r_b = -\frac{5}{64} \frac{b}{\Phi_0^2} \sigma^3 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi''^2 dz, \quad (18)$$

wenn der Nullpunkt von z wieder so gelegt ist, daß $\int_{-\infty}^{\infty} \Phi' dz = 0$ ist². Die Aufgabe besteht also darin, bei festgehaltenen Werten von Brennweite f , Hauptebenenabstand $|h|$, Gegenstandsweite b und Blende σ den Wert von r_b zu einem Minimum zu machen. Es handelt sich also um die Variationsaufgabe

$$\frac{1}{\Phi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'^2 dz = \text{Min}$$

mit den Nebenbedingungen

$$\frac{1}{f} = \frac{3}{16} \frac{1}{\Phi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'^2 dz = c_1 \quad \text{und} \quad |h| = \frac{3}{16} \frac{1}{\Phi_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} z^2 \Phi'^2 dz = c_2.$$

¹ Vortrag vor der Jenaer Mathematischen Gesellschaft, Januar 1936.

² Φ_0 ist, da nach Voraussetzung die Linse schwach sein soll, der Wert des Potentials innerhalb und außerhalb der Linse.

Die Lösung lautet

$$\Phi = \Phi_0 (1 + A e^{-Bz^2}), \quad (19)$$

in der die Konstanten A und B so zu wählen sind, daß f und $|h|$ die vorausgesetzten Werte haben. Es ist

$$A = \pm 4 \cdot \sqrt[4]{\frac{8|h|}{27\pi f}}; \quad B = \frac{3}{4|h|f}.$$

Die sphärische Abweichung beträgt dann

$$r_b = \frac{15}{16} \frac{\sigma^3 b}{|h| \cdot f^2}. \quad (20)$$

Unter Benutzung der von SCHERZER abgeleiteten Formel [EO III, 12] Gl. (14) kann man auch die Elektrodenform einer Linse mit dem Potentialverlauf (19) bestimmen.

Wir haben im vorangehenden zwei Aufgaben der Fehlertheorie behandelt, Bestimmung der Fehler vorgegebener Linsen und Bestimmung von Linsen mit möglichst geringem Fehler. Die zugrunde liegenden Arbeiten haben sich verschiedener Verfahren bedient, die jedoch zu den gleichen Ergebnissen führen¹. Welchem von ihnen — Integration der Bewegungsgleichungen oder Eikonalmethode — man den Vorzug geben wird, das wird wohl nicht nur davon abhängen, wie weit die beiden Verfahren ausgebildet sind, sondern auch von dem persönlichen Geschmack des Einzelnen.

II. Elektronenoptische Instrumentenkunde.

1. Übersicht über die Elektronengeräte.

Für die Elektronengeräte sind eine Anzahl von Eigenschaften der Elektronenstrahlen von Wichtigkeit, die die Lichtstrahlen nicht aufweisen. Es sind das besonders:

Ladungstransport.

Trägheitsfreie Intensitätsänderung der Strahlung.

Trägheitsfreie Richtungsänderung.

Räumlich stetige Beeinflußbarkeit des Strahlenganges².

Die ersten beiden Eigenschaften sind grundlegend für die *Elektronenröhre*, die letzten beiden für die *Elektronenstrahlröhre* (BRAUNSCHE Röhre).

Denken wir uns in die Mitte unserer Zusammenstellung nun noch „*quasioptisches Verhalten*“ geschrieben als diejenige Eigenschaft des Elektronenstrahlenganges, die er mit der Lichtoptik gemeinsam hat, und die die elektronenoptischen Geräte, wie das Elektronenmikroskop, ermöglicht hat. Dann erhalten wir eine Einteilung der Elektronengeräte

¹ Nach freundlicher Mitteilung von Herrn O. SCHERZER.

² Die räumlich stetige Beeinflußbarkeit gibt z. B. der BRAUNSCHE Röhre ihre große Bedeutung. Während ein gewöhnliches elektrisches Meßinstrument nur die Anzeige längs einer Skala erlaubt, bedeutet die Bewegung des Leuchtfleckes auf der Schirmfläche eine zweidimensionale Anzeige, die damit prinzipiell der Skalanzeige überlegen ist.

in drei große ineinander übergehende Gruppen, in „Intensitäts“- , „Abbildungs“- und „Zeigergeräte“.

Bei den *Intensitätsgeräten* spielt die Elektronenoptik nur eine untergeordnete Rolle, da hier gute Elektronenobjektive nicht die Voraussetzung für das Arbeiten der Röhren sind. Natürlich werden aber auch hier die Elektronen in den Feldern, die sich an den Netzdrähten der Steuergitter ausbilden, so beeinflusst, daß elektronenoptische Effekte auftreten und man wird durch Beachtung dieser Effekte besondere Wirkungen erzielen können.

Alle elektronenoptischen *Zeigergeräte* sind letztthin BRAUNSCHE Röhren, mögen sie Ablenkplatten zur Analyse eines Spannungsvorganges besitzen (Oszillograph), oder möge die Beeinflussung des Strahles durch ein ausgedehntes Magnetfeld zu den erwünschten Angaben führen (Elektronenstrahlkompaß, Feldmessung). — Verlangt wird ein Elektronenobjektiv, das etwa im Verhältnis 1:1 abbildet und dabei möglichst gedrängt gebaut ist, damit der „Zeiger“ möglichst lang sein kann. Auf einen großen scharfen Bildbereich kommt es dabei nicht an, vielmehr genügt es, daß der kleine Leuchtfleck scharf ist und es auch bleibt, wenn der Strahl als Ganzes zum Schirmrand abgelenkt wird.

Bei den *Abbildungsgeräten* werden naturgemäß die höchsten elektronenoptischen Anforderungen gestellt. Es soll ein Bild des abzubildenden Gegenstandes erzeugt werden, das auf dem Bildschirm bis zum Rande scharf ist. Dabei werden verschiedene Vergrößerungen verlangt, beim Elektronenmikroskop [II, 3] meist hohe Vergrößerung, beim „Bildwandler“ [II, 4] Abbildung in etwa natürlicher Größe.

Trotz gleicher Vergrößerung bei den Objektiven von BRAUNSCHE Röhre und Bildwandler sind die sonstigen Anforderungen recht verschieden. Beim Bildwandler kommt es meist nicht auf gedrängten Bau des Objektivs an, dafür wird gefordert, daß ein *großer* Gegenstandsbereich abgebildet wird. Der Bildwandler verlangt daher ein Weitwinkelobjektiv, die BRAUNSCHE Röhre eine dem Teleobjektiv entsprechende Anordnung. Dieser Unterschied prägt sich in den benutzten Systemen deutlich aus (Abb. 14).

Im folgenden wollen wir nun nach einem Überblick über die Elemente des Strahlenganges uns sogleich der Betrachtung der Abbildungsgeräte als der elektronenoptisch interessantesten Gruppe der Elektronengeräte zuwenden. Hinsichtlich der übrigen Geräte muß der Leser auf die Originalliteratur verwiesen werden. Bei der BRAUNSCHE Röhre seien die Arbeiten von MALSCH und BECKER (120), MALSCH (119), MALSCH und WESTERMANN (121, 122), WESTERMANN (167, 168), v. ARDENNE (4), JOHANNSON (94), BRÜCHE und SCHAFFERNICHT (36), sowie BRÜCHE (24) hervorgehoben. Die Elektronenröhre studierten KNOLL und SCHLOEMILCH (109), KNOLL (107), ROTHE und KLEEN (141a) sowie KLEEN und ROTHE (101a). Der Röntgenröhre widmeten DOSSE (45) sowie DOSSE und KNOLL (46) besondere Betrachtungen, während sich MATTAUCH

und HERZOG (132) mit einem neuen Massenspektrographen, KLEMPERER (102) mit einem Spektralapparat zu β -Strahlanalyse und FÜNFER (58) mit einem elektronenoptischen Nullinstrument zur Spannungsmessung beschäftigten. Eine Gruppe neuer Elektronengeräte, die Vervielfacher, ist noch zu erwähnen, bei denen die Elektronenoptik ebenfalls eine gewisse Rolle spielt. Es sind die statischen Vervielfacher von ZWORYKIN (172) und die dynamischen von FARNSWORTH (52) zu unterscheiden.

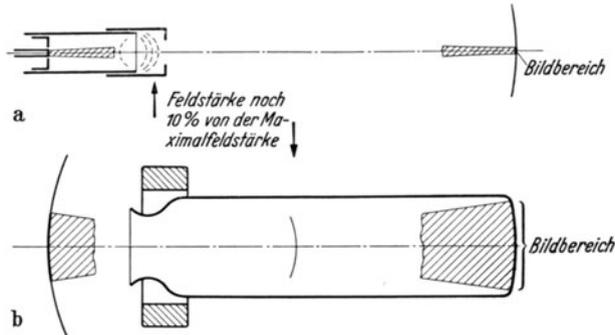


Abb. 14. Elektronenoptische Abbildungsobjektive für Abbildung in natürlicher Größe.
a BRAUNSCHE Röhre, Teleskop; b Bildwandler mit magnetischer Linse, Weitwinkel.

2. Die Elemente des Strahlenganges.

Wenden wir uns nun den Objektiven und Elementen des elektronenoptischen Strahlenganges im einzelnen zu.

Die *magnetische Elektronenlinse*¹ (BUSCH-Linse) ist von RUSKA (143) sehr gründlich untersucht und konstruktiv mit dem Ziele durchgebildet worden, eine möglichst vielseitig verwendbare BUSCH-Linse kleiner Brennweite zu erhalten². RUSKA wählte eine gekapselte Doppelspule, bei der sich verschiedene Polschuhe einschrauben ließen. Die Linse war mit Wasserkühlung versehen und reichte im Gegensatz zu den bisherigen Spulen mit ihren Polschuhen sehr nahe an den Gegenstand heran. Zur Erhöhung der Bildgüte waren zwischen den Polschuhen Messingblenden angeordnet, die die Randstrahlen abblendeten. RUSKA maß Brennweiten bis zu minimal 3 mm für 40-kV-Elektronen. Er erreichte nach Abblendung der Magnetlinse Aperturen in der Größenordnung 0,02. Wegen der Veränderung der Feldform mit der Spulen-

¹ Über die Herstellung homogener Magnetfelder berichtete FANSELAU (48) und in jüngster Zeit MCKEEHAN (113). Beide gingen so vor, daß sie rechnerisch eine möglichst günstige Kombination von Kreisströmen ermittelten.

² Daß bis zu dieser Arbeit RUSKAS quantitative, experimentelle Untersuchungen über die elektronenoptischen Eigenschaften magnetischer Spulen lediglich seitens BUSCH, KNOLL und RUSKA vorliegen sollen, scheint uns nicht ganz richtig. So bringt bereits eine Arbeit von JOHANNSON und KNECHT [Z. Physik 86, 367 (1933)] Messungen von Feldverlauf und Brennweite (bei Annahme zusammenfallender Hauptebenen) einer gekapselten magnetischen Spule.

durchflutung erwies sich die Minimalbrennweite als eine Funktion der Elektronenenergie. Solange die Stromdurchflutung der Spule kleiner ist als sie zur Erzeugung der maximalen Permeabilität in den Polschuhen ausreicht, findet eine Konzentration, später eine Dekonzentration des Feldes auf der Achse statt. — Untersuchungen über die Zusammenhänge des Magnetfeldes durch die Eisenkapselung einer Magnetspule führte auch KLEMPERER (102) durch.

Für technische Zwecke sind zwei Eigenschaften der magnetischen Linse störend, erstens, daß sie zu ihrer Betätigung Strom braucht, und zweitens, daß sie das Bild dreht. Zur Vermeidung des Energieverbrauches sind Linsen aus Permanentmagneten vorgeschlagen worden. Unter Verwendung neuerer magnetischer Materialien (Mishima-Stahl) werden sich sicherlich Permanentlinsen hoher Brechkraft herstellen lassen; man verzichtet damit allerdings ebenso wie in der Lichtoptik auf die Verstellbarkeit der Brennweite. Die Beseitigung der Bildrotation ist ebenfalls möglich, da die Brechkraft dem Quadrat der Feldstärke, die Drehung der Feldstärke selbst proportional ist¹. Daher gelingt es, durch Verwendung von zwei entgegengesetzt vom Strom durchflossenen Spulen (oder Permanentlinsen entgegengesetzter Polung) die Bildrotation zu beseitigen. STABENOW (156) hat diese Möglichkeit experimentell untersucht und KLEMPERER (102) hat sie bei seinem β -Strahl-Spektrographen [II, 1] benutzt.

Die *elektrische Elektronenlinse*, die in ihrer Spezialform als Immersionsobjektiv mit zwei Blenden bereits früher von JOHANNSON gründlich untersucht worden war, ist von dem gleichen Verfasser (95) nun auch in der Drei-Blenden-Form studiert worden², wobei sich bei gleichen sonstigen Bedingungen eine Verringerung der Minimalbrennweite um 30% bis zu 1 mm und eine Vergrößerung des „Gütefaktors“ um 50% ergab. BEHNE (10) ist ebenfalls vom Zwei-Blenden-Immersionsobjektiv ausgegangen, das er für die Abbildung von Folien mit schnellen Elektronen benutzte. Aus der Untersuchung der Potentialfelder ergab sich, daß bei Erhöhung der Elektronen-Anfangsenergie E sich das Hauptbeeinflussungsgebiet vom Gegenstand fortschiebt. Die Linsenverschiebung vom Gegenstand fort (Vergrößerung V wird verkleinert) und die Verringerung der Nachbeschleunigung (V wird vergrößert) setzen sich so zusammen, daß letztere überwiegt (Abb. 15).

Die elektrische Linse ist für die technischen Elektronengeräte besonders wichtig. Das hat seinen Grund, abgesehen von der großen

¹ Der Drehwinkel ψ , der nach BUSCH für die rein magnetische Linse $\psi = \sqrt{\frac{e}{8m\Phi_0}} \int H dz$ ist, mißt die Drehung des Bildes gegenüber dem bei einer gewöhnlichen Linse erhaltenen Bilde; $\psi = 0$ bedeutet also ein umgekehrtes Bild.

² Bei der gelegentlich benutzten Bezeichnung Vier-Elektroden-Objektiv zählt die Kathode mit.

Entwicklungs- und Variationsfähigkeit und abgesehen von der Wirkung ohne dauernde Energiezufuhr darin, daß die elektrische Linse im technischen Aufbau sehr einfach ist.

Soll ein vorgegebenes Potentialfeld, z. B. ein berechnetes oder ein durch ein kompliziertes Elektrodensystem dargestelltes Feld durch eine Reihe gleich großer Zylinderelektroden, wie sie für technische Zwecke besonders geeignet sind (106), erzeugt werden, so ist das bei Anwendung unendlich vieler Ringelektroden verschiedenen Potentials natürlich stets möglich (Abb. 16a, b). Statt dieser vielen Ringelektroden wird man entweder mit FARNSWORTH (52) versuchen, durch Stromfluß in einem Zylinder hohen Widerstandes die gewünschte Potentialverteilung auf der Oberfläche zu erzielen (Abb. 16c) oder wie ZWORYKIN (170, 171) möglichst mit wenigen aufgeladenen Ringelektroden auszukommen. Solche Anordnungen geben eine praktisch wichtige Eigenschaft der elektrischen Linse auf, indem sie eine dauernde Belastung der Spannungsquelle verlangen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden,

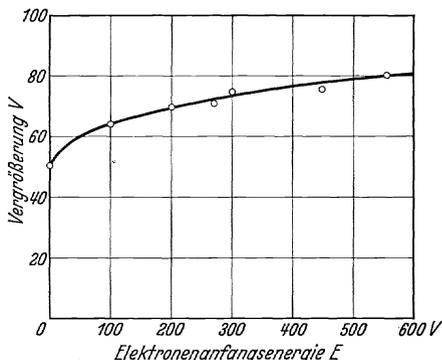


Abb. 15. Vergrößerung V des Immersionsobjektivs in Abhängigkeit von der Elektronen-Anfangsenergie E bei konstanter Anodenspannung von 10 kV. [BEHNE (10)]

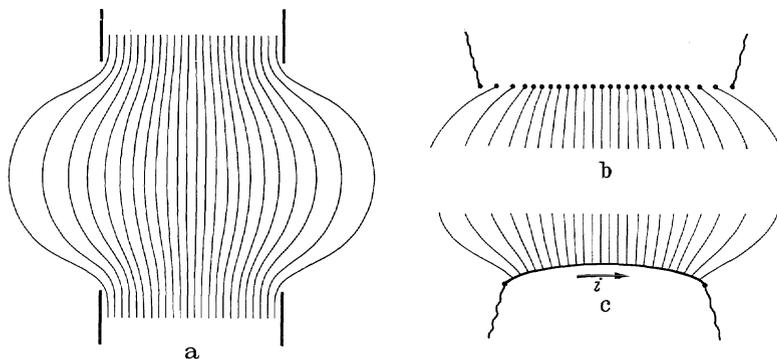


Abb. 16. Verschiedene Wege zur Herstellung eines vorgegebenen Potentialfeldes.

die Innenwand eines isolierten Zylinders mit zickzackartig ineinandergreifenden Belegungen verschiedener Potentiale zu versehen (53).

Ausgehend von der Annahme, daß man auch mit nur einem Zwischenpotential oder sogar ganz ohne Zwischenpotential würde auskommen können, hat BRÜCHE (24) mehrere verschiedene Systeme aus Zylindern ähnlicher Größe als Systeme für die BRAUNSCHE Röhre untersucht. Hierbei wurden die zur Abbildung erforderlichen Spannungsverhältnisse,

die Abbildungsgüte und die Vergrößerung festgelegt. Abb. 17 zeigt die grundsätzlichen Unterschiede, die sich zwischen dem Potentialverlauf von Systemen aus zwei Lochblenden und zwei Zylindern ausbilden können. Bei der großen Länge des Zwischenzylinders und der dadurch bedingten und zur Erzielung kleiner Vergrößerung auch erforderlichen

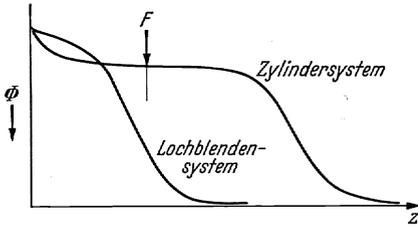


Abb. 17. Potentialfeldvergleich eines Lochblenden- und eines Zylindersystems (24).

kathodenfernen Lage der Sammellinse bildet sich bei F noch ein weiterer Wendepunkt in dem Potentialverlauf längs der Achse aus. Die Vergrößerung der untersuchten Systeme lag zwischen 10- und 2fach bei einer Gesamtlänge des Strahlenganges von 36,5 cm, wie es für das Beispiel zweier Ringe Abb. 18 zeigt.

Bei einer bestimmten Einstellung gelingt es, wie es ebenfalls Abb. 18 erkennen läßt, die Abbildung mit der Anodenspannung allein zu erreichen. In diesem Falle, bei $U_G/U_A = 0$ wäre der kathodennahe Ring mit der Kathode zu verbinden. Wir erhielten eine BRAUNSche Röhre, die bei 36,5 cm Länge des Strahlenganges und 10facher Vergrößerung ganz ohne Zwischenspannung arbeitet.

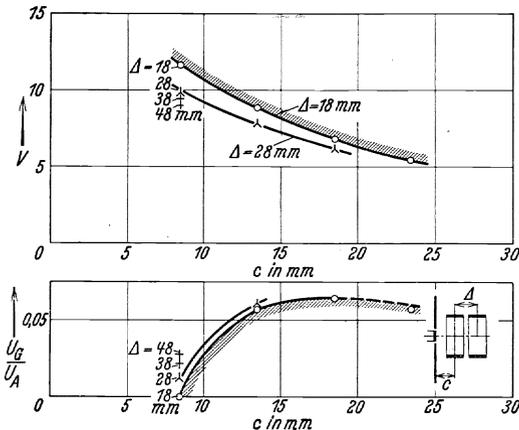


Abb. 18. Vergrößerung und Spannungsverhältnis bei einem System zweier Ringe. [BRÜCHE (24)]

Auch bei Abbildungsgeräten, insbesondere bei dem Bildwandler, ist es von Bedeutung, derartige Systeme zu besitzen, die zur Abbildung keines Zwischenpotentials bedürfen. Dabei müssen die Objektive jedoch, wie es bei den soeben besprochenen Systemen nicht erforderlich und auch nicht der

Fall ist, weitgehend fehlerfrei abbilden. SCHAFFERNICHT (145) konnte zeigen, daß sich Bildwandlersysteme angeben lassen, die trotz der Vermeidung einer Zwischenspannung ohne kissenförmige Verzeichnung bis zum Bildrande gleich scharf zeichnen. Die guten Ergebnisse wurden durch Verwendung einer gekrümmten Kathodenfläche erreicht, wie sie SCHAFFERNICHT (144) schon bei seiner ersten Anordnung, die noch mit magnetischer Zusatzlinse arbeitete, benutzte.

Bei elektronenoptischen Systemen wird man auch an den *Einbau von Blenden* denken. Allerdings liegt hier das Problem gegenüber der

Lichtoptik merklich verschoben, denn meist bestehen die Strahlengänge in der Elektronenoptik aus stark gerichteten Bündeln. Das bedeutet, daß die Apertur des Strahlenganges an sich gering ist und daß eine Blende, die in der Optik nach Größe und Lage als Intensitätsblende wirken würde, hier unter Umständen eine Gesichtsfeldblende ist. Eine praktische Frage ist es, ob man eine Blende überhaupt anbringen kann, ohne das Potentialfeld zu stören. Das gelingt unter Anpassung an den natürlichen Potentialverlauf, indem man das Auftreten ebener Potentialflächen im Potentialverlauf ausnutzt. So ist es z. B. stets möglich, in der Mitte einer symmetrischen Immersionslinse eine Iris- oder Revolverblende einzuschieben, während es natürlich ganz unzweckmäßig wäre, dazu die Linsenelektrode selbst zu benutzen (54). Bei dem Immersionsobjektiv aus Zylindern

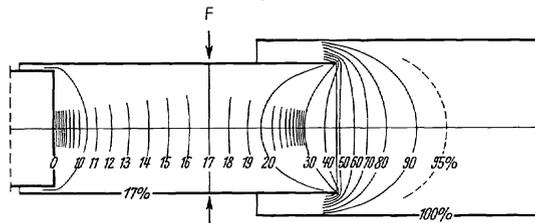


Abb. 19. Immersionsobjektiv aus Zylindern (24).

gibt es, wie wir sahen, zwei Wendepunkte im Potentialverlauf, d. h. zwei ebene Potentialflächen. Die neu auftretende Fläche F liegt dabei in einem Gebiet von sehr kleinem Gradienten (vgl. auch Abb. 17), so daß es möglich ist, hier eine Blende oder bei der Verwendung des Objektivs für die BRAUNSCHE Röhre hier im Gebiet kleiner Elektronengeschwindigkeiten nach einem Vorschlag von BRÜCHE (24) das erste Ablenkplattenpaar anzubringen (Abb. 19).

Das *Ablenkplattenpaar* ist besonders für die BRAUNSCHE Röhre wichtig. Bereits BUCHERER (37) hat den Einfluß des Streufeldes eines einfachen Plattenkondensators abgeschätzt. Neuerdings berechnete HERZOG, nachdem er die Formeln für das Potential abgeleitet hatte (82), den Strahlengang in einem durch Blenden begrenzten Kondensator (83). Experimentell fand DESERNO (44), daß bei nicht zu großem Ablenkwinkel der Streufeldeinfluß besonders bei gewölbtem Schirm des Rohres gering ist. Den Einfluß der unsymmetrisch angelegten Ablenkspannung (Verbinden einer Ablenkplatte mit der Anode) diskutierte v. ARDENNE. Die Fleckverzerrung bei der Ablenkung berechnete WALLRAFF (163).

Ein *Modulationszylinder* mit Blende vor der Kathode wurde von HEIMANN (68) experimentell untersucht. Eine eingehende Theorie der Intensitätssteuerung, die die verschiedenen Möglichkeiten (verschieden starke Beleuchtung einer abzubildenden Blende, Umstellung von Linsen usw.) berücksichtigt, liegt noch nicht vor. Jedoch lieferten HENNEBERG und RECKNAGEL (78) einen Beitrag hierzu, indem sie die Umstellung einer Elektronenlinse in einen Elektronenspiegel verfolgten und auf die Bedeutung der Linsenfehler für die Steilheit der Steuercharakteristik hinwiesen.

3. Das Elektronenmikroskop.

Die methodischen Fortschritte in der Elektronenmikroskopie beziehen sich einerseits auf die Ausgestaltung der bekannten Elektronenmikroskope (Verbesserung, Vereinfachung usw.), andererseits auf ihre Ergänzung durch Zusatzgeräte für besondere Zwecke (Drahtabbildung, Dunkelfeld-einrichtung usw.)¹.

Wohl das einfachste bisher bekannte Übersichtsmikroskop, das sich damit besonders als *Demonstrationsmikroskop* eignet, gab SCHENK (148) an. Er hatte eine Nickelkathode in ein versilbertes Zylinderrohr eingeschmolzen, an dessen anderem Ende der Leuchtschirm saß. In dem Rohr befand sich ein wenig Cäsium, das sich auf der kalten Kathode niederschlug und beim Anheizen der Kathode langsam abdampfte, die dabei den günstigsten Emissionsbereich durchlief. Eine zwischen Kathode und der Rohrverspiegelung angelegte Spannung von einigen Kilovolt und eine über das Rohr geschobene magnetische Spule sorgten dafür, daß ein helleuchtendes und sehr kontrastreiches Strukturbild auf dem Leuchtschirm auftrat.

Nachdem RUSKA (142) sein bekanntes *Überrmikroskop* und die Einzelheiten über die verwendeten magnetischen Linsen veröffentlicht hatte, wurde von MARTON (123/126) ein ähnliches Instrument aufgebaut. Er benutzte ebenfalls magnetische Linsen kleiner Brennweite und vergrößerte das Bild nochmals in einer zweiten Stufe. Im Gegensatz zu RUSKAS Anordnung, die den bewährten Aufbau der Kaltkathoden-Oszillographen als Vorlage benutzte, war das Mikroskoprohr in die Horizontale umgelegt. Mit neueren Anordnungen führten MARTON (127/130) sowie DRIEST und MÜLLER (47) Innenaufnahmen durch. Die Autoren erreichten beachtliche Auflösungen, die denen des Lichtmikroskops nahekommen und die die Hoffnung auf Überschreitung der bisherigen Auflösungsgrenze berechtigt erscheinen lassen (vgl. auch II, 4).

Auch das elektrische *Immersionsobjektiv* ist zur Erzielung hoher Vergrößerungen benutzt worden. BRÜCHE und KNECHT (31) konnten an Abbildungen von Selbstleuchtern zeigen, daß $1,5\mu$ voneinander entfernte Bariumtröpfchen auf der Kathode von einem Objektiv von 1 mm Blendendurchmesser noch gut getrennt werden, während 1 Jahr zuvor nur 10μ als sichergestellte Auflösung angegeben wurde [EO VI, 23]². Damit ist auch das elektrische Elektronenmikroskop der lichtoptischen Auflösungsgrenze wesentlich nähergekommen. Eine systematische Untersuchung, wie hoch sich die Auflösung hier treiben läßt, liegt allerdings noch nicht vor. Doch ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß es hier prinzipiell anders wäre als bei magnetischer Abbildung. Die

¹ Verschiedene Möglichkeiten dieser Art finden sich kurz und übersichtlich zusammengestellt in einem Bericht von v. BORRIES und RUSKA (19).

² Vgl. Errata, S. 418, Zeile 2.

Brennweiten der Immersionsobjekte liegen bereits in der Größenordnung von 1 mm. Daß sich durchstrahlte Gegenstände mit ihnen abbilden lassen, ist von BEHNE (10) gezeigt. Auch Ablendungen der Linsen lassen sich, da im Objektiv eine ebene Potentialfläche vorhanden ist, leicht vornehmen. — Ob man allerdings bei der Abbildung von Kathoden sehr weit kommen kann, muß dahingestellt werden; das gilt jedoch für die elektrische und magnetische Abbildung gleichermaßen.

Zur Theorie der Bildentstehung im Elektronenmikroskop wurden Rechnungen und Experimente durchgeführt. HENNEBERG (76) gab eine Ableitung und Diskussion der ABBESchen Formel für das Auflösungsvermögen von Nichtselbstleuchtern. Er fand, daß man die Beziehungen der ABBESchen Theorie sinngemäß übertragen könne, während BEDREAG

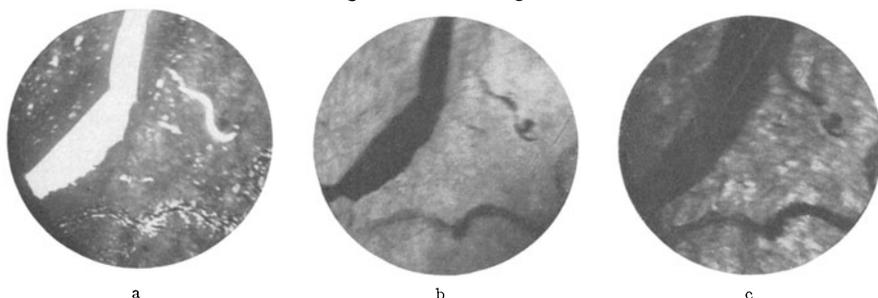


Abb. 20a—c. Elektronenmikroskopische Abbildungen einer Folie mit kleiner Apertur. a Hellfeld, b Dunkelfeld, schief, großer Ablenkungswinkel, c Dunkelfeld, schief, kleiner Ablenkungswinkel (200) — Interferenz. [BOERSCH (15)]

(9) darauf hinwies, daß man bei diesen Untersuchungen die in der Optik nicht in Betracht gezogene quantenhafte Natur der Materie, d. h. des Untersuchungsgegenstandes, berücksichtigen müsse. BOERSCH (15) führte zur ABBESchen Theorie experimentelle Untersuchungen durch. Beim Elektronenmikroskop entsteht wie beim Lichtmikroskop im Strahlengang vor dem eigentlichen Bild das Beugungsdiagramm. Zwar gelingt es hier nicht, beim Eingriff in das Beugungsbild Bildänderungen nachzuweisen, denn entweder ist (bei einem groben Gitter als Objekt) das Beugungsbild zu klein oder es ist (bei einem Kristallgitter) Vergrößerung und Auflösung des Elektronenmikroskopes nicht ausreichend. Wenn im letzten Fall auch keine, ein anderes Objekt vortäuschende Bildänderung auftritt, so wird sich der Eingriff trotzdem an einer Helligkeitsänderung von Bildteilen bemerkbar machen können. Blendet man beispielsweise das Beugungsbild einer Folie bis auf einen bestimmten „Beugungspunkt“ ab, so werden im Elektronenbild der Folie nur diejenigen Kristallbezirke hell erscheinen können, die zu diesem Beugungspunkt Beiträge liefern. Von dieser Erwägung ausgehend hat BOERSCH im Beugungsdiagramm einer Goldfolie die Strahlung entsprechend abgeblendet und dabei, je nachdem, welche Stellen des Beugungsbildes für die Strahlung durchgängig blieben, verschiedenartige Bilder erhalten (Abb. 20).

Die „Zusatzgeräte“ für das Elektronenmikroskop sind zum Teil den Zusatzgeräten für das Lichtmikroskop nachgebildet, zum Teil aber auch der Elektronenoptik eigentümlich.

Die *Dunkelfeldmethode* wurde in der bereits erwähnten Untersuchung von BOERSCH (15) bei der Folienabbildung benutzt. Er konnte durch Ausblenden des direkten Strahles typische Dunkelfeldbilder einer zerrissenen Folie im Gegensatz zu Hellfeldbildern zeigen (Abb. 20b, c).

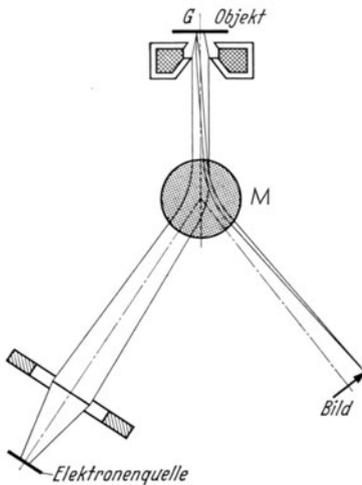


Abb. 21. Auseinanderlegen des Bestrahlungs- und Abbildungsstrahlenganges beim Elektronenmikroskop (19).

Eine *Bildablenkung* vor dem Schirm benutzte MAHL (114), der dadurch das Bild vor dem Kathodenlicht der zu untersuchenden Glühkathode schützte und dabei außerdem eine Möglichkeit zur lichtoptischen Kathodenbeobachtung

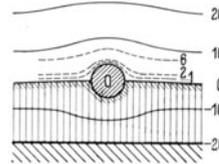


Abb. 22. Aufbau eines geeigneten Potentialfeldes um einen Draht zur Ermöglichung der elektronenoptischen Abbildung (115).

gewann. Das gleiche Verfahren dürfte auch bei lichtelektrischen Abbildungen nützlich sein, besonders wenn die Gefahr einer optischen Rückkopplung besteht.

Die Benutzung eines „Vertikalilluminators“ für das Elektronenmikroskop zur Beobachtung elektronenbestrahlter Gegenstände zogen v. BORRIES und RUSKA (19) in Betracht. Die das Objekt *G* bestrahlenden und rückgestrahlten Elektronen werden durch das gleiche magnetische Ablenkkfeld *M* geführt (Abb. 21). Im Gegensatz zu der halbdurchlässigen Platte des lichteoptischen Vertikalilluminators haben wir hier weder im Bestrahlungs- noch im Abbildungsstrahlengang einen Intensitätsverlust.

Für die *Abbildung von Drähten* brachte MAHL (115) hinter dem Draht eine Elektrode eines solchen Potentials an, daß die sonst vom Draht verursachte Zylinderlinsenwirkung weitgehend aufgehoben wurde. Der Draht liegt im Falle der Abbildung in einer nahezu ebenen Potentialfläche und bedingt nur noch durch seine Krümmung geringe Verzerrungen des Potentialfeldes (Abb. 22). Der Draht mit dieser Zusatzanordnung kann nun mit den üblichen elektronenoptischen Einrichtungen ebenso

abgebildet werden wie eine ebene Kathode. Die auf diese Weise erzielten Abbildungen scheinen sogar randschärfer zu sein als entsprechende lichtoptische Aufnahmen von Drähten¹ (Abb. 23).

Vorrichtungen für das Einschleusen von Objekten bei der Untersuchung mit dem Übermikroskop zeigten v. BORRIES und RUSKA (119) sowie MARTON (129). Die Erfahrungen für das Einschleusen von Platten und Filmen bei Innenaufnahmen konnten vom Kalt-Kathoden-Oszillographen übernommen werden.

Über die *Tiefenmessung von Kathodenlöchern* führten KEMNITZ, KNOLL und WALCHER (99) Untersuchungen durch. Sie zeigten nochmals sehr instruktiv die bekannte Tatsache, daß Rillen und Mulden in der Kathode

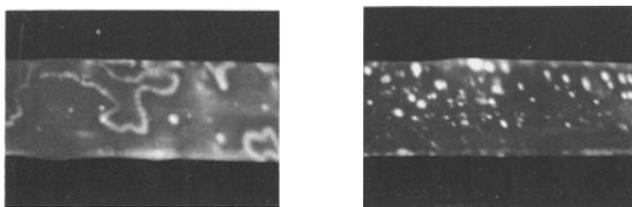


Abb. 23. Elektronenoptische Abbildungen von thorierten Wolframdrähten. [MAHL (115)]

Bündelungswirkungen bedingen. SEEMANN (152) untersuchte und diskutierte das gleiche Problem für den Fall eines rauhen Drahtes in dem Feld eines ihn umgebenden konzentrischen Anodenzylinders. KEMNITZ, KNOLL und WALCHER konstruierten für den zuerst erwähnten Fall auch die Bahnen der Elektronen, die von solchen Vertiefungen ausgehen². Aus der Brennweitenänderung der magnetischen Linse, die zur Scharfstellung von der Kathodenebene auf den Boden der Vertiefungen erforderlich ist, ergibt sich eine Möglichkeit, die Tiefe der Löcher zu messen. Man erhält so eine „virtuelle“ Furchentiefe, aus der die wirkliche Furchentiefe jedoch nur dann bestimmt werden kann, wenn das Potentialfeld vor der Furche bekannt ist.

¹ Eine einfachere Anordnung zur Untersuchung einer Drahtoberfläche benutzten JOHNSON und SHOCKLEY (97, 98), die sich die Richtwirkung des elektrischen Beschleunigungsfeldes zunutze machten. Sie stellten den Draht in die Mitte des Zylinders, der gleichzeitig als Anode und Leuchtschirm diente und erhielten auf diese Weise eine vergrößerte Projektion des ganzen Drahtes. — Die Elektronenbahnen bei einer derartigen Anordnung waren schon früher von SEEMANN (152) berechnet und ausführlich erörtert worden.

² Ganz neuartig sind ihre Untersuchungen nicht. So findet sich z. B. in früheren Arbeiten bereits der Einfluß von Rillen an Hand eines schematischen Bildes des Potentialfeldes und des Verlaufes der Elektronen diskutiert und die Erkennung des elektronenoptischen Bündelungseffektes an Rillen durch Heben und Senken der Gegenstandsebene erwähnt [Ann. Physik 15, 161 (1932)]. Vgl. auch [EO VI, 9].

4. Der Bildwandler¹.

Unter „Bildwandler“ verstehen wir ein Gerät, das zur Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbildern dient. Der Bildwandler ist damit das Bindeglied zwischen Licht- und Elektronenoptik. Bevor die systematische Elektronenoptik sich mit ihm beschäftigte und die Möglichkeiten für die Lösung zeigte, war man bereits darauf aufmerksam geworden, daß ein solches Gerät für das Fernsehen und die Lösung anderer Aufgaben große Bedeutung haben würde.

Der *Grundgedanke des Bildwandlers* selbst und seiner Anwendung für die Bildzerlegung ist in verschiedenen Patenten (42, 49, 141) schon vor Jahren geäußert worden. Die Erfinder denken sich das Lichtbild auf eine Photokathode *K* projiziert (Abb. 24). Die von den verschiedenen belichteten Kathodenpunkten ausgehenden verschiedenen kräftigen Elektronenbündel werden zu einer gegenüberliegenden Anode *A* stark beschleunigt, auf der ein Elektronenbild entstehen soll.

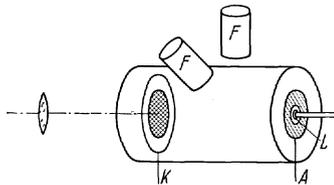


Abb. 24. Fernsehordnung nach einem Vorschlage von DIECKMANN und HELL (42).

Die Erfinder wollen nach dieser Umwandlung eines Lichtstrahlenganges in einen Elektronenstrahlengang die Möglichkeiten ausnutzen, die in der unmittelbaren Beeinflussbarkeit der Elektronenstrahlung durch elektrische und magnetische Felder gegeben sind. Sie denken sich das „Elektronenbild“ durch gekreuzte elektrische oder magnetische Felder *F* so hin- und herbewegt, daß die einzelnen Bündel nacheinander über eine sehr kleine Öffnung (Loch *L* im Anodenschirm mit Auffänger dahinter) geführt werden, wodurch die den einzelnen Bildpunkten entsprechenden Stromimpulse erzeugt werden. — Kathode und Anode müssen bei der Anordnung einen relativ großen Abstand zur Zwischenschaltung der Ablenkkelder erhalten. Dadurch wird die Erzielung eines einigermaßen brauchbaren Abbildes der Kathode auf der Anode erschwert, so daß die genannten Vorschläge keine brauchbaren Lösungen der an sich richtig erkannten Aufgabe bringen konnten.

Die *Entwicklung des Bildwandlers* erhielt von einer ganz anderen Seite einen neuen Anstoß, indem jetzt eine andere Möglichkeit des Bildwandlerprinzips in den Vordergrund des Interesses trat. Die Schwierigkeiten, das „Elektronenbild“ der Kathode in dieser Weise zu erzielen, vermindern sich, wenn man nicht die Bewegung des Elektronenbildes vornehmen will, sondern danach trachtet, eine spektrale Transformation

¹ Das Wort Bildwandler haben BRÜCHE und SCHAFFERNICHT (36) eingeführt. HOLST sagt statt dessen Frequenzwandler und ZWORYKIN Elektronenteleskop. Wir halten die Bezeichnung Elektronenteleskop für unzweckmäßig. Wenn man von Elektronenoptik, Elektronenlinse und Elektronenmikroskop spricht, muß man das Wort Elektronenfernrohr auch für das Analogon zum Lichtfernrohr reservieren.

eines Lichtbildes zu kleineren Wellenlängen, insbesondere von infrarot zu blau, nach diesem Prinzip zu erreichen (87). Man wird in diesem Falle die Photoelektronen zu einem der Photokathode *K* nahe gegenüberstehenden Leuchtschirm *A*, der gleichzeitig Anode ist, sehr stark beschleunigen (Abb. 25) und so, wie es HOLST, DE BOER, TEVES und VEENEMANS (88) gezeigt haben, ein einigermaßen brauchbares „Bild“ erhalten (Abb. 26)¹.

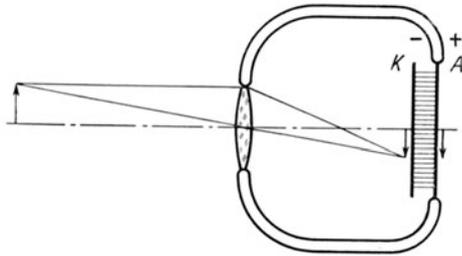


Abb. 25. Prinzip des Bildwandlers von Holst (87).

Nachdem die Abbildbarkeit einer lichtelektrischen Kathode gezeigt und die erste Bildumwandlung durch das „Kontaktverfahren“ von HOLST und Mitarbeitern gelungen war, ging die Entwicklung dahin, die Elektronenlinse einzuführen². Zunächst

wurde dabei, wie stets, mit der magnetischen Linse begonnen, während man für das endgültige technische Gerät die elektrische Elektronenlinse mit möglichst einfachem Aufbau (nur Kathode und Anode) anzustreben hatte.

Mit der nichtabgeschmolzenen Versuchsapparatur zur elektronenoptischen Untersuchung lichtelektrischer Kathoden hat POHL [EO VI, 20] zuerst die Bildumwandlung eines auf eine Platinkathode projizierten Netzbildes mit der magnetischen Elektronenlinse gezeigt. Dann wurden gleichzeitig zwei Arbeiten von SCHAFFERNICHT (144) und HEIMANN (69) veröffentlicht, in denen abgeschmolzene technische Bildwandlerrohre beschrieben wurden. Letzterer verwendete durchscheinende Photoschichten, die KLUGE (103) für ihn entwickelt und hergestellt hatte, ersterer kompakte Schichten. Bei beiden elektronenoptischen Anordnungen setzt sich das Abbildungssystem aus elektrischen und magnetischen Linsen zusammen. Während die elektrische Linse bei der Anordnung von HEIMANN durch zwei Anodenzyylinder gebildet wird, an die gestaffelte Potentiale gelegt sind, wird sie bei der Anordnung von SCHAFFERNICHT durch geeignete Gestaltung und Anordnung von Kathode



Abb. 26. Bildwandleraufnahme eines Diapositivs. [HOLST und Mitarbeiter (88)]

¹ Die Aufnahme wurde uns freundlicherweise von den Herren Prof. HOLST und Dr. DE BOER zur Verfügung gestellt.

² Einen Vergleich der Abbildungsschärfe der Geräte mit und ohne Elektronenlinse führten HENNEBERG und RECKNAGEL [1, 4] durch.

und Anode erhalten. Die hohlspiegelartig gekrümmte Gegenstandsfläche, wie sie später auch von ZWORYKIN (172) zur Beseitigung der kissenförmigen Verzeichnungen benutzt worden ist, ermöglichte es, bereits einen relativ großen Kathodenbereich weitgehend frei von Unschärfen und Verzeichnungen abzubilden (Abb. 27).



Abb. 27. Bei Infrarotbeleuchtung mit Bildwandler aufgenommene Person. [SCHAFFERNICHT (145)]

Mit den Arbeiten von HOLST und Mitarbeitern, von POHL, SCHAFFERNICHT und HEIMANN war gezeigt, daß sich Lichtbilder in Elektronenbilder umwandeln lassen, die optisch einwandfrei sind. Seither ist, da man die Bedeutung des neuen elektronenoptischen Gerätes erkannt hatte, an der technischen Vervollkommnung gearbeitet worden. Wir kennen bisher nur einige Ergebnisse der RCA und der AEG, die durch ZWORYKIN und MORTON (171, 172) bzw. SCHAFFERNICHT (145) mitgeteilt wurden [vgl. auch (5a)].

Das technische Bildwandlerrohr von ZWORYKIN (Abb. 28) arbeitet mit einem kräftigen Potentialsprung bei A , der sich an ein von der gewölbten Kathode K ausgehendes schwaches Potentialgefälle anschließt. Dieses Potentialgefälle wird durch eine größere Anzahl von Ringelectroden R mit gestaffelten Potentialen erzeugt, durch die

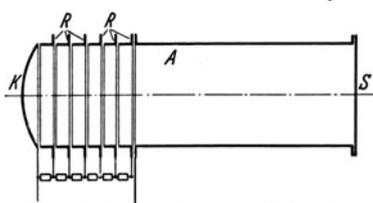


Abb. 28. Aufbauschema des Bildwandlerrohrs von ZWORYKIN (171).

eine Korrektur der ursprünglich stark kissenförmigen Verzeichnung und der mangelnden Randschärfe erzielt wird. Das System als Ganzes ist als Immersionsobjektiv anzusprechen, bei dem durch die Verschiebung des Hauptpotentialgefälles von der Kathode fort praktisch eine Immersionslinse entstanden ist.

Das neue Bildwandlerrohr von SCHAFFERNICHT vermeidet durch geschickte Ausnutzung der potentialtheoretischen Möglichkeiten die Anwendung besonderer Zwischenelectroden, ohne dabei unscharfe Bildränder oder sonstige Verzerrungen in Kauf zu nehmen. Dieser einfache Aufbau hat, abgesehen von der einfacheren Herstellung, den Vorteil, daß eine Strombeanspruchung der Spannungsquelle infolge Spannungsteilung vermieden wird und daß ein Wechselspannungsbetrieb leichter durchführbar wird.

Unter den Anwendungen des Bildwandlers ist die *Bildumwandlung* von einem Spektralbereich in einen anderen von besonderem Interesse. Gegenüber der anderen derartigen Möglichkeit mit der photographischen Platte, hat der Bildwandler den Vorzug, daß er das Bild in dem

Augenblick zu sehen gestattet, in dem der Vorgang erfolgt. Die Bildwandlermethode verhält sich damit zu der Plattenmethode wie das Fernsehen mit dem Ikonoskop zu dem Zwischenfilmverfahren.

Abgesehen von der Beobachtung von Personen und Vorgängen (Abb. 27) ist die Methode von ZWORYKIN (172) auch zur Infrarot-Mikroskopie und von KATZ und SCHAFFERNICHT (146) zur Infrarot-Spektroskopie benutzt worden.

Die Voraussetzung für diese Anwendungen des Bildwandlers ist die Rotempfindlichkeit seiner Photoschicht, die überhaupt für den Bildwandler von größter Wichtigkeit ist. Wir verlangen von der Photoschicht Durchsichtigkeit, hohe Empfindlichkeit und Homogenität, Bedingungen, die für diese Zwecke besonders gezüchtete Cäsiumschichten erfüllen, welche auf sehr dünnen oxydierten Silberschichten aufgebracht werden.

Als *Fernsehaufnahmegerät* ist der Bildwandler von FARNSWORTH ausgestaltet worden. Die Arbeiten von FARNSWORTH (49/52) knüpfen an die im vorigen Abschnitt erwähnten Pläne an, die Steuerbarkeit des Elektronenstrahlenganges für die Bildzerlegung auszunutzen. Gleichzeitig mit den ersten veröffentlichten Bildwandleraufnahmen konnte FARNSWORTH bereits Ergebnisse seiner Entwicklungen mitteilen. Bei seinem Verfahren hat er die Schwierigkeit, die die ursprünglichen Patentvorschläge undurchführbar erscheinen ließen, dadurch überwunden, daß er dem Strahlengang ein langes homogenes Magnetfeld als Fokussierungsmittel überlagerte. Zwischen der Kathode K und dem „Schirm“ A (Abb. 24) wurde nach dünner Metallisierung des Versuchsrohres ein linearer Potentialverlauf erzielt. Das Elektronenbild bewegte FARNSWORTH durch magnetische Ablenspulen über einem kleinen Käfig, der in der Rückwand des Rohres an Stelle des Schirmes angebracht war. Wird die Bewegung ebenso eingerichtet wie bei der Fernseh wiedergabe, so wird das Elektronenbild „abgetastet“¹. Die an sich sehr geringen Stromimpulse werden im „Vervielfacher“ durch Elektronenbeschleunigung im Wechselfeld und Erzeugung von Sekundärelektronen verstärkt. An das Elektronenbild werden bei dieser Methode natürlich geringere Anforderungen gestellt als beim Bildwandler mit Leuchtschirm. Während bei ihm das ganze Bild scharf sein muß, braucht bei der FARNSWORTH-Methode nur der jeweils über der Käfigöffnung befindliche Bildteil scharf zu sein.

III. Anwendung des Elektronenmikroskopes.

1. Der Emissionsvorgang bei Glühkathoden.

Die Glühkathode — insbesondere die Oxydkathode — war das erste Objekt elektronenmikroskopischer Forschung. Wenn auch seit der ersten Abbildung einer Oxydkathode bereits andere Möglichkeiten der Elektronenauslösung herangezogen sind, so ist doch die Untersuchung der Glühkathode das am meisten gepflegte Gebiet elektronenoptischer Forschung geblieben.

¹ Das läßt sich natürlich ebenso auch bei der Aufnahme eines Strukturbildes durchführen (147).

Als erster beachtlicher Fortschritt ist hier die Auffindung des „Strukturbildes“ der Metalle und seine Herstellung bei relativ tiefer Temperatur unter Benutzung einer die Austrittsarbeit erniedrigenden Fremdatomschicht zu nennen. Das Strukturbild mit Fremdatomschicht war zuerst bei Nickel erhalten worden. Es zeigte sich als Endzustand bei der Aktivierung einer Bariumazidkathode. Durch Untersuchungen von Oxydkathoden und von Aufdampfkathoden¹ hat sich dann ergeben (27), daß das Strukturbild stets als Endzustand auftritt unabhängig von der Mannigfaltigkeit der Zwischenerscheinungen, die durch das

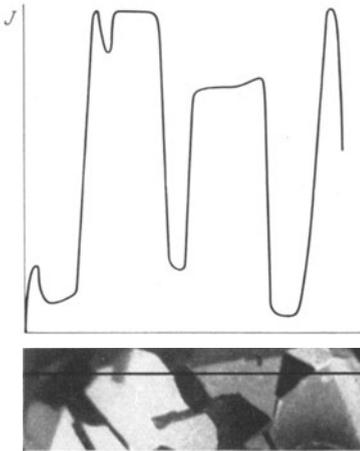


Abb. 29. Elektronenintensitäts-Registrierung über eine kristalline Nickelkathode. [SCHENK (147)]

verschiedene Aktivierungsverfahren bedingt sind. Außer bei Nickel ist es auch bei Platin (138), Wolfram und Molybdän (32, 34) beobachtet worden.

SCHENK (147) hat ein Strukturbild über die Öffnung eines kleinen FARADAYSchen Käfigs geführt und die Intensität bei verschiedenen Kristallitflächen gemessen (Abb. 29). Er fand maximale Unterschiede in der spezifischen Emission von 1:20. Der Sonde (Käfigöffnung) entsprach dabei auf der Kathode eine Fläche von nur $5 \cdot 10^{-5}$ cm², so daß nach dieser Methode auch die Konstanz der Emission auf den einzelnen Kristalliten sichergestellt werden konnte².

Das Auftreten des Strukturbildes steht im Einklang mit der Tatsache, daß die einzelnen Kristallite eines reinen Metalls je nach der Schnittrichtung verschieden große Austrittsarbeit haben³. Ist eine Dipolschicht auf der Metalloberfläche aufgelagert, so gilt das gleiche, ohne daß man jetzt jedoch quantitative Messungen über die Abhängigkeit des Elektronenaustritts von der Kristallrichtung durchführen könnte. Man weiß nämlich nicht, ob die „Bedeckung“ mit Fremdatomen auf zwei Kristalliten gleich ist. So können sich sogar, wie es SCHENK (148) bei der Untersuchung von Nickel in Cäsiumdampf gefunden hat, die

¹ Bei normalen Aufdampfkathoden ist die aufgedampfte Schicht im allgemeinen viel zu dick, um die kristalline Struktur hervortreten zu lassen. Vielmehr sieht man zunächst ein Bild der geometrischen Oberflächenstruktur. Erst durch vorsichtiges Abdampfen des überschüssigen Aktivierungsmaterials bis zu einer Schicht von sehr geringer Bedeckung erhält man das Bild des kristallinen Gefüges („Strukturbild“ im kristallographischen Sinn).

² Es sei erwähnt, daß sich DOSSE und KNOLL (46) der gleichen Methode bedienen, um die Intensitätsverteilung der Elektronen in den Brennflecken von Röntgenröhren zu messen.

³ Natürlich kann man die verschieden starke Emission bei den einzelnen Kristalliten auch mit der Mengenkonzanten in Zusammenhang bringen.

Emissionsverhältnisse zweier Kristallite vollständig umkehren (Abb. 30). Ob es sich dabei um eine verschiedene Abhängigkeit der spezifischen Emission von der Temperatur für Kristallite oder den Einfluß von Sauerstoffschichten handelt, ist noch nicht klargestellt.

Die *Folgerungen aus dem Strukturbild* beziehen sich auf die Feldverhältnisse und damit auf die Emissionsfähigkeit der Kathode. Die verschiedene spezifische Emission der einzelnen Kristallite deutet man

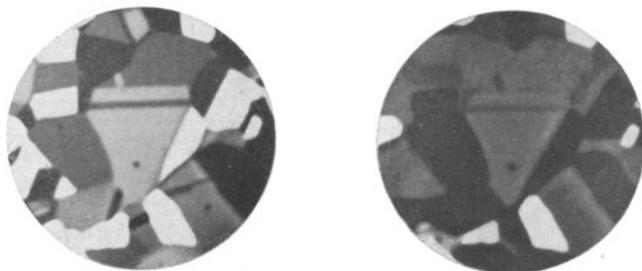


Abb. 30. Umkehr der Emissionsverhältnisse bei einzelnen Kristalliten einer Nickelkathode im Cäsiumdampf ($V = 20$). [SCHENK (148)]

durch verschieden große Austrittsarbeit, wobei man die Mengenkongstante der RICHARDSON-Gleichung als konstant betrachtet. Haben aber die einzelnen Kristallite eines Metallgefüges verschiedene Austrittsarbeiten, so bedeutet das, daß sie „gegen Vakuum“ verschiedene Kontaktpotentiale in Höhe der Austrittsarbeit besitzen. Die Metallfläche der Kathode

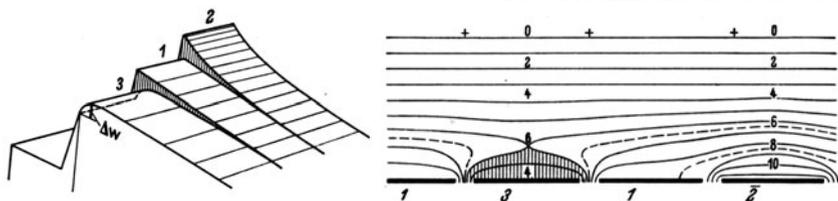


Abb. 31. Potentialgebirge und Potentialfeld einer kristallinen Metallfläche mit anschließendem Feld (27).

bildet demnach keine Äquipotentialfläche, sondern ein Potentialgebirge, das auf die Emissionsvorgänge wesentlichen Einfluß zu gewinnen vermag.

Um eine anschauliche Vorstellung zu erhalten, betrachten wir mit BRÜCHE (27) das Potentialgebirge (Abb. 31), bei dem schematisch das Potentialfeld vor drei Kristalliten verschiedener Austrittsarbeit gezeichnet ist. Durch die Wirkung der Kristallite 1 und 2 bildet sich vor dem Kristallit 3 ein sperrendes Potentialgebiet. Die Austrittsarbeit dieses Kristallits erscheint, wenn man von dem Einfluß der Bildkraft absieht, um den Betrag Δw zu groß. Das vor diesem Kristallit durch die Wirkung der übrigen Kristallite erzeugte „Sperrgebiet“ kann durch das angelegte Beschleunigungsfeld verringert bzw. beseitigt werden. Wir werden

daher erwarten, daß mit wachsendem Gradienten des angelegten Feldes die Elektronenmenge, die von diesem Kristallit ausgeht, stark wächst, wie es in Abweichungen von der SCHOTTKYSchen Formel über den Feldeinfluß (Bildkraft) zum Ausdruck kommen muß. Gleichartige Abweichungen, die in anderen Fällen schon früher gefunden worden waren, haben dort den Anlaß zu der „Fleckentheorie“ gegeben. Diese „Flecken“ abweichenden Potentials sind demnach beim reinen Metall die einzelnen Kristallite.

Ist das an die Kathode angelegte Feld so kräftig, daß kein Sperrgebiet mehr vorhanden ist, so können wir den spezifischen Strom der Kathode schreiben (RICHARDSON-Gleichung):

$$i = \frac{J}{F} = \frac{T^2}{F} A \sum f_n e^{-\frac{1,16 \cdot 10^4}{T} b_n},$$

wo f_n die Fläche des n -ten Kristallits und F die betrachtete Gesamtfläche, b_n die Austrittsarbeit, A die Mengenkongstante und T die absolute Temperatur ist.

Bei der üblichen Auftragung von $(\ln i - 2 \ln T)$ gegen $(1/T)$ stellt diese Funktion keine Gerade mehr dar. Um eine Vorstellung von dem Kurvenverlauf zu erhalten, denken wir uns die gemessenen Ströme aus

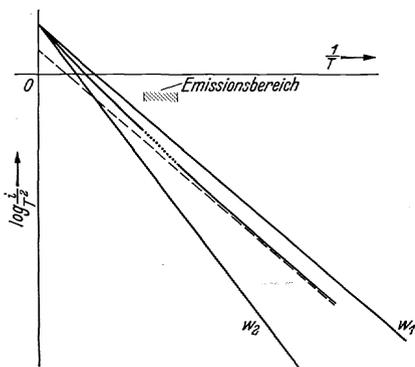


Abb. 32. Schematisches Diagramm der RICHARDSON-Geraden (27).

den Strömen zweier Kristallitgruppen gleicher Fläche zusammengesetzt, die verschiedene Austrittsarbeit w_1 und w_2 bei gleicher Mengenkongstante haben mögen. Die dann zu erwartende Kurvenform zeigt Abb. 32. Bei sehr hohen Temperaturen emittieren beide Kristallite nahezu gleich stark, während bei sehr geringen Temperaturen die Emissionsunterschiede so groß sind, daß praktisch nur ein Kristallit den gesamten Strom liefert. Legen wir im Gebiet des normalen Emissionsbereiches eine Tangente an die Kurve, so werden wir offensichtlich eine mittlere Austrittsarbeit, aber eine zu kleine Mengenkongstante erhalten.

Von RECKNAGEL (139) ist der Zusammenhang zwischen den Emissionskonstanten von Einkristallen und von vielkristallinem Material unter vertretbaren Annahmen durchgerechnet worden. RECKNAGEL legte ein Kristallgefüge von kubisch- und hexagonal-holoedrischer Struktur zugrunde, bei dem die Austrittsarbeit w von der kristallographischen Orientierung möglichst einfach mit einigen zehnteln Volt Maximalunterschied abhängen sollte. Nimmt man an, daß die Mengenkongstante A für alle Kristallite den gleichen Wert von z. B. 120 hat, so muß man durch übliche Auswertung der Versuchswerte einen A -Wert finden, der bis zum halben Wert zu tief liegt. Umgekehrt: Wird — wie bisher — für viele Metalle $A = 60$ gefunden, so liegt der wahre Wert darüber.

Bei der Betrachtung der Feldverhältnisse auf der Kathode haben wir bisher einen Umstand gänzlich außer acht gelassen: die an den Grenzen zweier Kristallite verschiedenen Oberflächenpotentials notwendigerweise auftretenden Feldverzerrungen. Diese Feldverzerrungen lassen Besonderheiten an den Korngrenzen erwarten. Tatsächlich ist auch gelegentlich besonders kräftige Emission der Korngrenzen beobachtet worden (31), wenn auch eine einwandfreie Deutung dieser Erscheinung noch nicht gegeben werden kann.

2. Metallographische Untersuchungen bei hoher Temperatur.

Bereits bei der Beobachtung der ersten elektronenoptischen Strukturbilder sind Strukturveränderungen mit dem Elektronenmikroskop nachgewiesen worden. Während man bei diesen Versuchen auf eine hohe Beobachtungstemperatur von mehr als 1500° C angewiesen war, kann man heute in einigen Fällen Strukturbilder schon bei 400° C beobachten. Dadurch ist es möglich, die Temperatur dem zu beobachtenden Vorgänge weitgehend anzupassen. Die Mittel zur Senkung der Beobachtungstemperatur sind einerseits Erhöhung der Elektronenmenge durch Erniedrigung der Austrittsarbeit, andererseits Erhöhung der Elektronenenergie durch Übergang von einigen hundert Volt zu einigen zehntausend Volt Anodenspannung. Zur Erniedrigung der Austrittsarbeit wird eine Dipolschicht aus Th, Ba oder Cs angelagert. Bei einatomarer Bedeckung betragen dann bei Wolfram die Austrittsarbeiten 2,6 Volt, 1,6 Volt, 1,4 Volt gegenüber 4,5 Volt bei reinem Wolfram.

Das elektronenoptische Strukturbild ist gegenüber dem üblichen durch Anätzen gewonnenen Strukturbild dann von besonderem Wert, wenn es sich um die Beobachtung von Vorgängen im Metallgefüge bei hoher Temperatur handelt. Der einfachste Fall dieser Art ist das Auskristallisieren des Materials, wie es bereits bei den ersten elektronenoptischen Strukturbildern beobachtet wurde. Es zeigte sich, wie Wolfram von der faserigen Walzstruktur in grobkristallines Gefüge überging. Ein neueres Beispiel solcher Auskristallisation gibt nach einer Untersuchung von BRÜCHE und KNECHT (29) Abb. 33, die deutlich das Wachsen einzelner Eisenkristallite erkennen läßt.

Wichtiger als bei dem normalen Kristallwachstum ist die elektronenoptische Methode für die Beobachtung besonderer Vorgänge, wie sie kürzlich in zwei Fällen der Untersuchung unterzogen wurden. BRÜCHE und KNECHT (29, 30) sowie BURGERS und PLOOS VAN AMSTEL (38) verfolgten die Vorgänge bei der Eisenumwandlung vom α - in den γ -Zustand. BRÜCHE und MAHL (32) sowie JOHNSON und SHOCKLEY (97) beobachteten das Auftauchen des Thors an der grobkristallinen Oberfläche von thoriertem Wolfram.

Die *Eisenumwandlung* ist im Elektronenmikroskop nicht unmittelbar zu beobachten. Der Umstellung des Gitters geht aber eine Umkristallisation

parallel, wie es aus älteren lichtoptischen Beobachtungen bekannt ist. Die ersten elektronenoptischen Untersuchungen wurden an kohlenstoffhaltigem Eisen durchgeführt. Die angewendete Bariumaktivierung und die angelegten nur geringen Beschleunigungsspannungen von weniger als 1000 V reichten nicht aus, um photographierbare Elektronenbilder unter 950° C zu erzielen. Aus diesem Grunde wurde folgender-

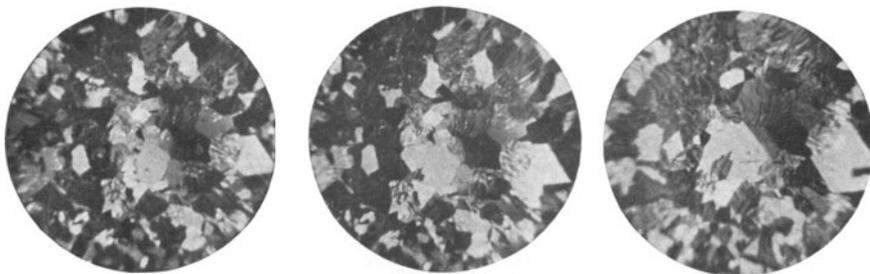


Abb. 33. Eisenauskristallisation im Elektronenmikroskop beobachtet ($V = 60$).
[BRÜCHE und KNECHT (29)]

maßen vorgegangen: Von der Beobachtungstemperatur 1050° C ausgehend, wurde die Temperatur bis z. B. 900° C gesenkt und dann nach etwa 5 Minuten wieder bis zu guter Sichtbarkeit des Strukturbildes auf den Ausgangswert erhöht. Die Temperatursenkung wurde nun in



Abb. 34. Eisenumkristallisation (Sprungverfahren $V = 60$). [BRÜCHE und KNECHT (29)]

immer größeren Stufen von 1050° C aus durchgeführt, bis sich starke Veränderungen zeigten. Die bei diesem Vorgehen sich ergebende kritische Temperatur wurde durch „Eingabelung“ festgelegt (Abb. 34). Entsprechende Versuche bei reinem Eisen ergaben die erwartete Umstellungstemperatur bei 900° C, während siliziertes Eisen — ebenfalls in Übereinstimmung mit sonstiger Kenntnis — höhere Werte hatte.

Die Beobachtung der Umkristallisation selbst war bei den Untersuchungen von BRÜCHE und KNECHT nur mit dem Auge zu verfolgen. Bei Senkung der Beobachtungstemperatur von 1000° C zur Umkristallisationstemperatur beobachteten sie, wie plötzlich von einer Seite her

die Umkristallisation erfolgte, wobei oft ein vorschießender, in Neubildung begriffener Kristall die verschiedenen Kristallite des früheren Gefüges in sein Gefäß einordnete. BURGERS und PLOOS VAN AMSTEL gelang es dann auch durch besondere Kunstgriffe, derartige Vorgänge im Filmbild festzuhalten (Abb. 35)¹.

Bei *thorisiertem Wolfram* brachten die elektronenoptischen Untersuchungen eindeutige Aussagen, die nach den üblichen Methoden der integralen Emissionsmessung nicht zu erhalten waren. Als Wichtigstes ergab sich, daß der Austritt des reduzierten Thors an die Oberfläche des Wolframs nicht gleichmäßig, sondern an einzelnen diskreten Stellen (Poren) erfolgt (Abb. 36a), wie es nach einer einfachen elektronenoptischen Methode JOHNSON und SHOCKLEY (97) bestätigen konnten. Von den Austrittsstellen aus breitet sich dann das Thor auf der Wolframoberfläche aus (Abb. 36b), die es schließlich mit einer dünnen Schicht überzieht (Abb. 36c). Infolge des Vorhandenseins dieser Schicht emittiert das Wolfram kräftig und gleichmäßig, so daß die Struktur des Wolframs kaum zu erkennen ist. Die Struktur erhält man, wenn man einen Teil der Thorschicht durch Überheizen oder Ionenbombardement abdampft. Da beim Überheizen gleichzeitig neue Thorquellen auftauchen (Abb. 37), konnte festgestellt werden, daß die Thorquellen nicht mit den Korngrenzen zusammenzufallen brauchen. Im Gegensatz zu BRÜCHE und MAHL haben JOHNSON und SHOCKLEY bei ihren Untersuchungen beobachtet, daß es sich stets um dieselben Stellen des Materials handelt, an denen das Thor austritt. Dieser Gegensatz erklärt sich wohl dadurch,

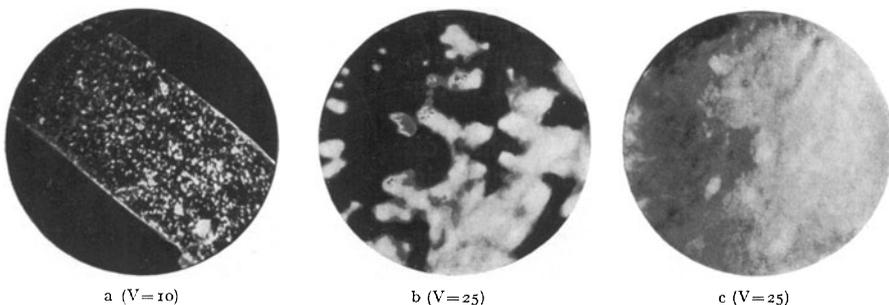
daß die an sich sehr ergiebigen Thorquellen bei geringer Heizung ein mehrfaches Aktivieren und Entaktivieren überstehen, während sie



Abb. 35. Eisenumkristallisation (direkte Beobachtung). [BURGERS und PLOOS VAN AMSTEL (38)]

¹ Die Bilder wurden uns freundlicherweise von den Herren BURGERS und PLOOS VAN AMSTEL zur Verfügung gestellt.

bei starker Beanspruchung durch Überheizung des Materials schnell versiegen und dann durch neu aufbrechende Poren ersetzt werden.



a ($V=10$) b ($V=25$) c ($V=25$)
Abb. 36. Austritt und Ausbreitung des Thoriums aus thoriertem Wolfram. [BRÜCHE und MAHL (32)]

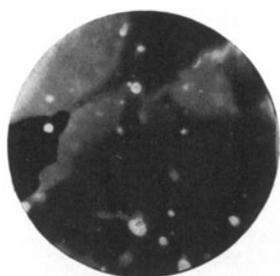


Abb. 37. Strukturbild des Wolframs mit Thorquellen ($V=25$). [BRÜCHE und MAHL (32)]

Außer thoriertem Wolfram haben BRÜCHE und MAHL (34) auch thoriertes Molybdän untersucht, wobei, wie es nach der allgemeinen Verwandtschaft zwischen Wolfram und Molybdän zu erwarten war, gleichartige Erscheinungen bei dem Auftreten des Thors, der Aktivierung und Entaktivierung beobachtet wurden. Ferner wurde der Einfluß der Karburierung untersucht (33) und mit den Erwartungen in Übereinstimmung gefunden. Aus den Gesamtbeobachtungen konnte ein zusammenhängendes Bild der Vorgänge bei thoriertem Material entworfen werden.

3. Lichtelektrische und Sekundärstrahl-Beobachtungen.

Die Elektronenauslösung durch Stoß positiver Ionen, wie sie im Kalt-Kathoden-Oszillographen Verwendung findet, hat keine Bedeutung

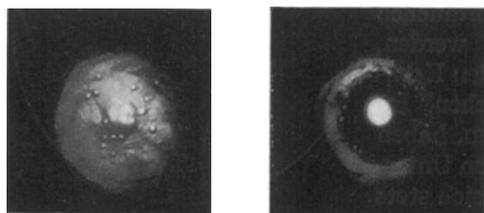


Abb. 38. Abbildung der kalten Kathode eines Kathodenstrahl-Oszillographen nach 5 und 30 Minuten Brenndauer. [WESTERMANN (168)]

in der elektronenmikroskopischen Forschung erlangt. Der Grund ist in dem notwendigen Vorhandensein von Gasresten in der Apparatur zu sehen. MAHL (28) hat Untersuchungen über den optimalen Druckbereich bei dieser Methode durchgeführt, während WESTERMANN (167, 168) sie zum Studium der

Abrennerscheinungen von Kathoden des Kalt-Kathoden-Oszillographen benutzte (Abb. 38). — Die Elektronenauslösung durch Röntgenstrahlen ist bisher überhaupt noch nicht durchgeführt worden. Dagegen ist die

lichtelektrische Abbildung und die Abbildung mit Sekundärelektronen, welche durch Elektronenstoß ausgelöst werden, bei verschiedenen Untersuchungen benutzt worden.

Untersuchungen unter Verwendung *lichtelektrischer Elektronen* führten besonders POHL und MAHL durch. POHL (138) verglich zunächst Photo-

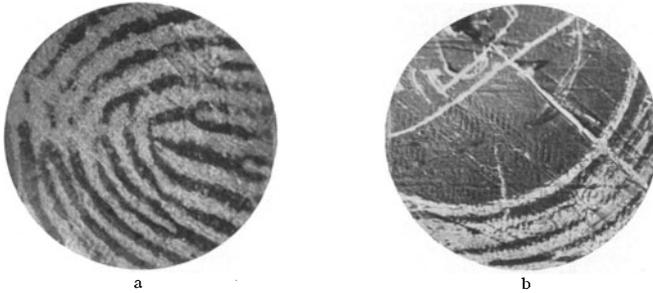


Abb. 39. a Einfluß von Fettschichten, b von Gasschichten auf die lichtelektrische Aktivität einer Metallplatte ($V = 6$). [MAHL und POHL (116)]

elektronenbild und Lichtbild von verschiedenen Kathoden und wies nach, daß die geometrischen Einzelheiten auf dem Elektronen- und dem Lichtbild in gleicher Weise wiedergegeben werden. Dagegen zeigten sich entsprechend der verschiedenen lichtelektrischen Empfindlichkeit der einzelnen Materialien intensitätsmäßige Unterschiede zwischen beiden

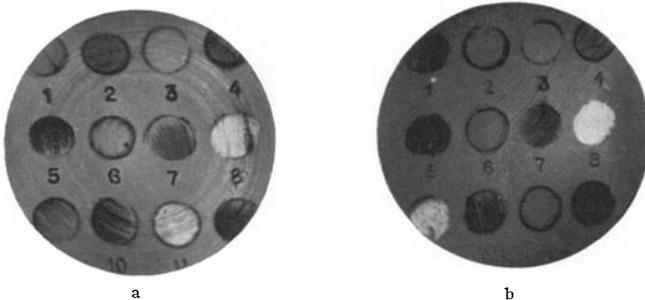


Abb. 40. Einfluß einer Gasentladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit ($V = 7$). [MAHL und POHL (116)]

Bildern. Insbesondere waren dünnste Fettschichten, die lichteptisch unsichtbar blieben, lichtelektrisch wenig aktiv und traten damit im Elektronenbild deutlich hervor (Abb. 39a).

Einen ebenfalls sehr großen Einfluß auf das Elektronenbild üben nach der erwähnten Arbeit und einer Untersuchung von MAHL und POHL (116) Gasschichten bzw. durch Gas hervorgerufene Oberflächenveränderungen aus (Abb. 39b). So war die Intensitätsverteilung einer aus mehreren Metallen zusammengesetzten Kathode sehr verschieden, je nachdem sie frisch geschabt (Abb. 40a), kurz einer Gasentladung in

Luft bei sehr geringem Druck oder längere Zeit einer kräftigen Wasserstoffentladung ausgesetzt war (Abb. 40b). Nur bei Silber und Gold (Stoffe 8 und 9) erwiesen sich die Einflüsse als relativ gering. Wie schnell die Beladung eines Metalls mit Gas vor sich geht, und wie wenig

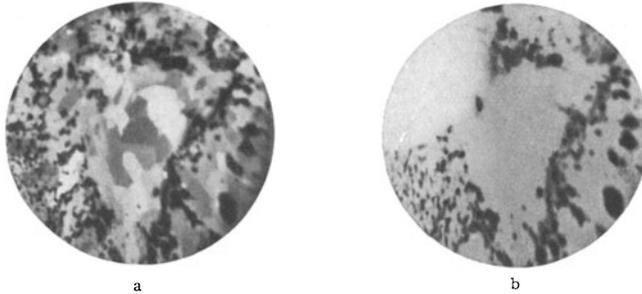


Abb. 41. Verschiedene Bilder bei glühelektrischer und lichtelektrischer Elektronenauslösung. a glühelektrisch zeigt Oberflächen- und Kristallstruktur, b lichtelektrisch zeigt nur Oberflächenstruktur ($V = 35$). [SEITZ (27)]

erfolgreich daher das Schaben einer lichtelektrischen Platte vor dem Einbau ins Vakuum ist, zeigte bereits Abb. 39b, bei dem eine solche Platte im Vakuum abermals teilweise geschabt worden war. An den neu geschabten Stellen ist die Emission wesentlich höher als bei dem übrigen Material.

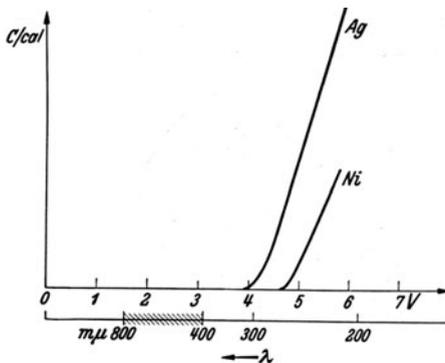


Abb. 42. Intensitätsanstieg bei lichtelektrischer Elektronenauslösung durch monochromatisches Licht (27).

der Wellenlänge des auslösenden monochromatischen Lichtes aufgetragen sind. Bestrahlt man eine aus Silber und Nickel zusammengesetzte Kathode mit $\lambda = 300 \mu$, so wird nur Emission des Silbers zu erwarten sein, während bei $\lambda = 260 \mu$ Silber und Nickel emittieren. Bestrahlen wir mit $\lambda = 200 \mu$, so werden offensichtlich die ausgelösten Elektronen in fast gleicher Anzahl aus den beiden Metallen herrühren. Was für verschiedene Metalle gilt, trifft natürlich ebenso für die Kristallite desselben Metalls mit den nur sehr geringen Unterschieden in der Austrittsarbeit zu.

Von besonderer Bedeutung ist der Gaseinfluß für die Sichtbarmachung des elektronenoptischen Strukturbildes, das wir im glühelektrischen Fall in [III, 2] bereits behandelt hatten. An sich ist ein Strukturbild bei lichtelektrischer Elektronenauslösung nicht zu erwarten und tritt im allgemeinen auch nicht auf (Abb. 41). Zum Verständnis dieser Tatsache betrachten wir mit BRÜCHE (27) die Abb. 42, in der schematisch die Intensitätskurven der ausgelösten Elektronenstrahlung über

Glüht man aber eine lichtelektrische Kathode, also z. B. ein Platinband, wie es POHL (138) getan hat, so verhalten sich bei der Gasabgabe beim Aufheizen bzw. Gasaufnahme beim Abkühlen der Folie die einzelnen Kristallite verschiedenartig. So erklärt es sich, daß man bei einer derartig behandelten Folie das Strukturbild auch bei lichtelektrischer Elektronenauslösung erhalten kann.

Nach der elektronenoptischen Methode wurden auch Photoschichten untersucht, wenn auch hier noch keine systematischen Arbeiten vorliegen. POHL und MAHL (116) haben Versuche durchgeführt, bei denen eine Kupferkathode von einem Ofen aus im Vakuum mit Kalium bedampft wurde. Sie fanden bei dicker Schicht eine annähernd gleichmäßige lichtelektrische Empfindlichkeit. Wurde die Kathode nun längere Zeit einer Wasserstoffglimmladung ausgesetzt, so zeigten sich bald nur noch einige kleine tröpfchenförmige Kaliumreste, die bei abermaliger Bedampfung der Kathode als schattenwerfende Kügelchen bestehen blieben. Beobachtungen an durchsichtigen Photoschichten, die aus Cäsium auf einer Silberoxydschicht bestanden, beschrieben BRÜCHE und SCHAFFERNICHT (36). Bei manchen Schichten sehr hoher

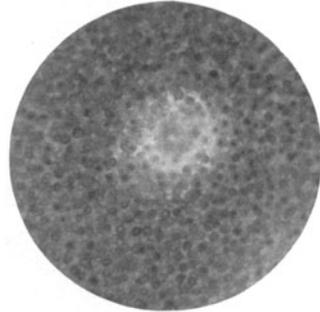


Abb. 43. Elektronenbild einer inhomogenen Cäsiumkathode, in durchfallendem Licht aufgenommen (36).

Empfindlichkeit zeigten sich viele kleine Ringe (Abb. 43), deren Zustandekommen bisher noch nicht im einzelnen gedeutet worden ist. An weiteren Untersuchungen mit lichtelektrischen Elektronen sind noch zu nennen: Abbildung von Mineralien verschiedener Art durch MAHL (114), wobei sich zum Teil Bilder ergaben (Abb. 44), die in ihrer Güte lichtoptischen Bildern nicht nachstehen; Beobachtung des Schmelzvorganges von Zinn durch MAHL und POHL (116) und von Silber durch SEITZ (unveröffentlicht).

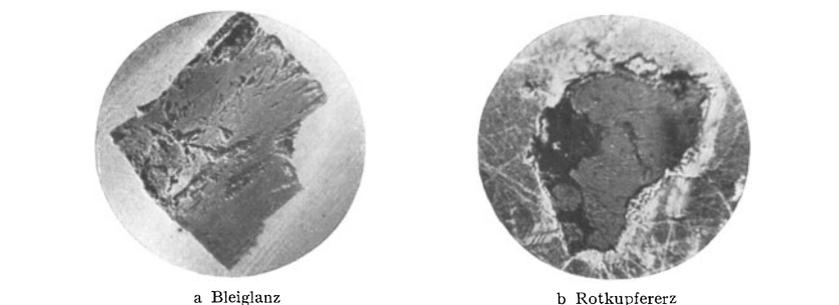


Abb. 44. Abbildung von Mineralien mit lichtelektrischen Elektronen ($V = 5$). [MAHL (114)]

Bei der Benutzung von Sekundärelektronen zur Abbildung sind Versuche mit vorderseitig¹ austretenden Elektronen an dicken Material-

¹ Vorderseite = Auftreffseite des Primärstrahls.

schichten durch KNOLL (108), mit rückseitig austretenden Elektronen an Folien von BEHNE (11) durchgeführt worden.

KNOLL bediente sich bei seiner Untersuchung einer Methodik des Fernsehens, indem er die zu untersuchende Platte, auf der die Sekundärstrahlung an den verschiedenen Stellen verschieden kräftig erwartet wurde, mit einem Elektronenstrahl abtastete. Die Ströme, die dabei über einen hohen Widerstand von der Platte abfließen, werden verschieden stark sein, je nachdem, ob der abtastende Elektronenstrahl eine mehr oder minder stark Sekundärelektronen emittierende Stelle trifft. Diese Stromimpulse werden nun nach üblicher Verstärkung dazu benutzt, um den synchron bewegten Elektronenstrahl einer BRAUNschen Röhre in seiner Intensität zu steuern. Die Versuche ergaben, daß

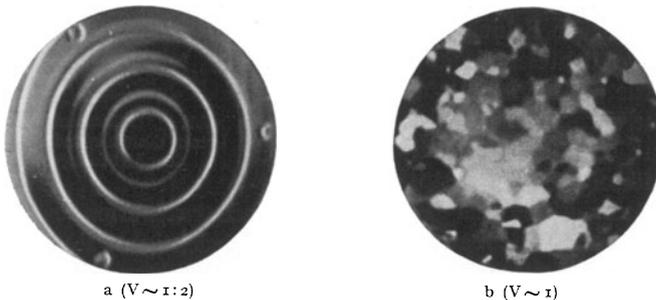


Abb. 45. Abbildungen unter Mitwirkung von Sekundärelektronen nach dem Verfahren von KNOLL (108).

dieses Verfahren gut geeignet ist, die verschieden starke Sekundäremission verschiedener Materialien nachzuweisen. So konnten Worte, die mit Kohlebuchstaben in eine Nickelscheibe eingelegt waren, aber auch Rillen, die in eine Nickelplatte eingedreht waren, sichtbar gemacht werden (Abb. 45 a). Dabei ergab sich, daß durch verschiedene Vorspannung der Scheibe die Buchstaben dunkel auf hellem Grunde und hell auf dunklem Grunde zu erhalten waren. Der Verfasser vermutet, daß ohne oder bei negativer Vorspannung die Sekundärelektronen, bei positiver dagegen die reflektierten Primärelektronen für die Bilderzeugung maßgebend sind, die allein das starke Bremsfeld vor der Platte zu durchdringen vermögen. Eine sehr interessante Anwendung des Verfahrens ergibt sich in der Abtastung von grobkristallinem Metall, insbesondere siliziertem Eisenblech, wobei sich die einzelnen Kristallite deutlich zeigten (Abb. 45 b). Ob diese Erscheinung bedeutet, daß sich die Sekundärstrahlung ähnlich hinsichtlich der Austrittsarbeit benimmt wie die Glühemission, muß dahingestellt bleiben. Es scheint wahrscheinlicher, daß es sich hier ebenso wie bei dem lichtelektrischen Effekt um einen Einfluß von Gasschichten usw. handelt.

Bei BEHNES Versuchen wurde eine Goldfolie auf der einen Seite mit schnellen Elektronen beschossen, wobei aus der entgegengesetzten Seite dann außer schnellen primären Elektronen auch große Mengen

Sekundärelektronen austraten. Diese Elektronen haben bei geeigneter Wahl der Geschwindigkeit der Primärelektronen so homogene Geschwindigkeit, daß sie Abbildungen der Folien in gleicher Schärfe wie glühelektrische Elektronen¹ liefern können (Abb. 46). Diese Abbildungen sind Dickenstrukturbilder, die dann am deutlichsten werden, wenn die

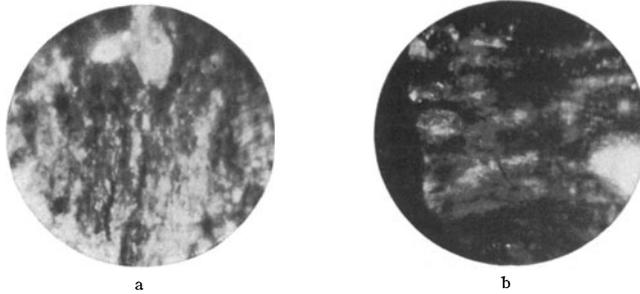


Abb. 46. Abbildung einer mit Elektronen beschossenen Goldfolie durch rückseitig austretende Sekundärelektronen ($V=60$). [BEHNE (11)]

mittlere Foliendicke etwa mit der LENARDSchen Grenzdicke übereinstimmt. Das ist auch verständlich, denn etwas dickere Stellen der Folie werden dann die Primärelektronen nicht mehr durchlassen und daher auch keine Sekundärelektronen geben, während dünnere Stellen sehr



Abb. 47. Schmelzvorgang einer Folie durch Sekundäremission beobachtet ($V=60$). [BEHNE (11)]

hohe Sekundärelektronenintensitäten erwarten lassen. Die Abb. 46a war beispielsweise von einer $0,6\text{-}\mu$ -Aluminiumfolie bei 6 kV erhalten worden, während die Grenzdicke bei dieser Elektronenenergie $0,7\text{ }\mu$ beträgt. In Abb. 46b ist eine Goldfolie wiedergegeben, die mit $4,5\text{-kV}$ -Elektronen durchstrahlt wurde. Wenn man das Massenproportionalitätsgesetz als gültig annimmt, errechnet sich hier die Grenzdicke zu $0,08\text{ }\mu$ in Übereinstimmung mit der mittleren Dicke der Goldfolie von $0,1\text{ }\mu$. Als Beispiel für die praktische Verwendung dieser Abbildungsmethode, seien BEHNES Beobachtungen von Schmelzvorgängen erwähnt (Abb. 47).

¹ Man könnte vermuten, daß es sich hierbei auch um glühelektrische Elektronen handelt. Vielleicht wirken zumindest bei den in Abb. 47 dargestellten Schmelzvorgängen Glühelektronen in erheblichem Maße mit.

Durch die starke Bestrahlung mit den Primärelektronen wurde die Goldfolie so stark erhitzt, daß sie schließlich zu schmelzen anfangt. Beim Schmelzen zeigte sich ein deutlich abgegrenzter Schmelzbereich, der sich von einem Zentrum aus ausbreitete. Schließlich trat eine Zerstörung des Mittelbereiches auf, so daß die Primärelektronen durchtreten konnten und das Bild nun entsprechend störten.

4. Untersuchung durchstrahlter Objekte.

In dem vorhergehenden Abschnitt haben wir bereits zwei Möglichkeiten kennengelernt, bei denen eine Folie von der einen Seite bestrahlt und von der anderen Seite aus abgebildet wurde. Während es sich dort jedoch um eine Transformation einer Strahlung (Licht bzw. schnelle Elektronen) in eine Elektronenstrahlung von anfänglich sehr geringer Geschwindigkeit handelte, wollen wir nun den Fall betrachten, daß wir nur mit der primären schnellen Elektronenstrahlung, die den Gegenstand durchdrungen hat, abbilden. Die gleichzeitig auftretenden Sekundärelektronen großer Intensität sind dabei auf das Bild ohne Einfluß: Bildet man nämlich magnetisch ab, so werden die Sekundärelektronen nicht mehr beschleunigt und können den Schirm überhaupt nicht anregen. Bei der elektrischen Abbildung wendet man zwar üblicherweise eine Nachbeschleunigung an; jedoch kann man nach den Untersuchungen von BEHNE (10) das abbildende Immersionsobjektiv so wählen, daß vor dem Gegenstand ein Verzögerungsgebiet liegt, welches die Sekundärelektronen nicht in das anschließende Beschleunigungsgebiet gelangen läßt.

Die älteren Versuche, insbesondere von RUSKA, über die magnetische Abbildung von Folien ergänzte BEHNE (10) durch entsprechende elektrische Versuche, wobei er im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen Primärelektronen von nur einigen 100 Volt wählte, die er dann im Objektiv auf einige 1000 Volt nachbeschleunigte. Bei diesen Versuchen ergab sich, daß sich auch zerrissene oder stark durchlöcherter Folien mit dem elektrischen Immersionsobjektiv abbilden lassen (Abb. 48). Dabei muß ein Potentialfeld angewandt werden, bei dem in der Ebene des Objektes ein nahezu feldfreier Raum entsteht bzw. bei dem das ebene Objekt in einer Potentialebene des Feldes liegt.

Eine weitere Gruppe von Versuchen betraf die Abbildung biologischer Objekte. MARTON (123) war der erste, der hier Ergebnisse vorweisen konnte. Er präparierte Zellen mit Osmium, so daß nach Zerstörung der organischen Substanz ein Osmiumskelett zurückblieb. Die Zellen, die im allgemeinen auf eine Folie aufgebracht waren, wurden dann mit Elektronen von einigen Zehn Kilovolt Energie durchstrahlt. MARTON konnte auf diese Weise auch feinere Einzelheiten elektronenoptisch sichtbar machen, wie Zellkerne und parasitische Gewächse (Abb. 49)¹.

¹ Die Bilder wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. MARTON zur Verfügung gestellt.

RUSKA (142) hat sich besonders mit einer für die allgemeine Mikroskopie wichtigen Entwicklung befaßt, die prinzipiell höhere Auflösung des Elektronenmikroskopes auszunutzen. Er hatte bereits vor MARTON ein magnetisches Mikroskop hoher Vergrößerung gebaut, das in zwei Stufen je etwa roofache Vergrößerung und damit insgesamt 1000fache

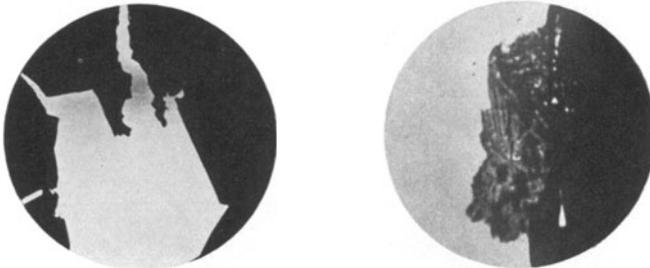


Abb. 48. Durchstrahlungsbilder zerstörter Goldfolien. [BEHNE (10)]

Vergrößerung zu erreichen gestattete. Daß mit der hohen Vergrößerung auch eine hohe Auflösung verbunden ist, würde man am besten zeigen, wenn man bei der Untersuchung eines lichteoptischen Testobjektes mehr Einzelheiten als bisher zu erkennen vermöchte. Sehr geeignet zu einer

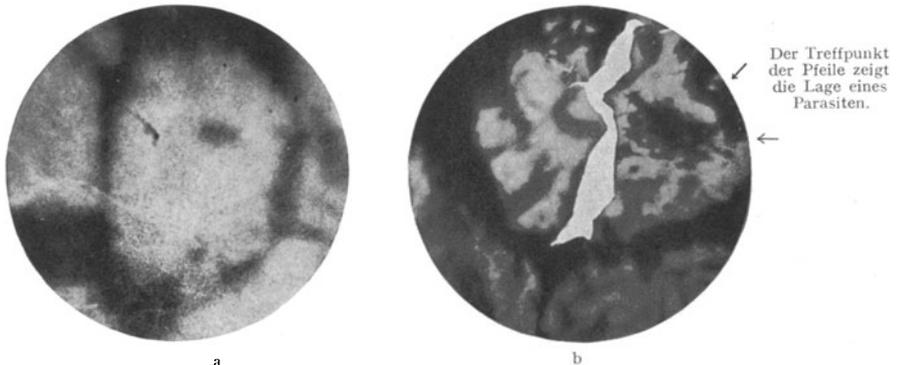


Abb. 49. Durchstrahlungsbilder von Zellen. a mit Zellkern, b mit parasitischem Gewächs. ($V \sim 500$). [MARTON (126)]

solchen Prüfung des Elektronenmikroskopes ist z. B. *Pleurosigma angulatum*, das eine wabenartige Innenstruktur hat, über deren genaue Form das Lichtmikroskop jedoch keine Aussagen erlaubt [EO VI, 23]. Die Durchführung solcher Versuche ist jedoch durch die Dicke des Panzers dieser Kieselalge sehr erschwert, da auch Elektronen sehr hoher Geschwindigkeit ihn schwer zu durchdringen vermögen.

DRIEST und MÜLLER (47) haben später die Arbeiten RUSKAS mit demselben Instrument weitergeführt und auf biologische Objekte ausgedehnt. Sie bildeten z. B. die Chitinhaut eines Fliegenflügels mit

mikroskop bereits einem guten Mikroskop gewachsen ist. Die Ergebnisse konnten jedoch keinen Beweis für die Überschreitung der dem Lichtmikroskop gesteckten Grenze bringen, da bei den Textobjekten anscheinend keine geeignet engen Strukturgitter vorkommen.

In der geometrischen Elektronenoptik sind in den zwei Berichtsjahren merkliche Fortschritte erzielt worden. Sie wird uns auch in den nächsten Jahren neue Ergebnisse besonders auf dem Gebiete der Elektronengeräte bringen, so daß man bald von einer elektronenoptischen Gerätekunde als einem einheitlichen Gebiet der technischen Physik sprechen wird.

Errata¹ in dem Buch „Geometrische Elektronenoptik“.

Seite XII: $m = 9,03 \cdot 10^{-28} \text{ g}$ statt ... 10^{-27} .

Seite 29², Kap. [I, 9]: GAMOW hat das Potentialmodell für den α -Zerfall (Pfeil bei φ in Abb. 22 nach oben) angegeben.

Seite 51³, Gl. (6): $A = 2,4 \cdot 10^4 \text{ s}^2 j/U^{3/2}$ statt ... 10^6 s ...

Seite 70, Gl. (25): $\varphi = Az + b|z| \left(\text{arc tg } \mu + \frac{1}{\mu} \right)$ statt $\left(\text{arc tg } \mu - \frac{1}{\mu} \right)$. Der gleiche Vorzeichenfehler ist in den vorangehenden Gleichungen für φ und M zu berichtigen, ebenso in der zitierten Stelle von MADELUNG.

Seite 70, Z. 3 v. u.: $B = + \frac{1}{\pi} (\mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2)$ statt $- \frac{1}{\pi} (\mathfrak{E}_1 - \mathfrak{E}_2)$.

Seite 71, Abb. 51a: Die äußerste Potentiallinie ist falsch; richtig bei FRY (57) und HENNEBERG (75).

Seite 79, Gl. (32): unter dem Integral lies j statt i .

Seite 81, Abb. 63: Unterschrift: z in cm statt in mm.

Seite 95, Gl. (14): Vor r'_a lies $\sqrt{\Phi_a}$ statt $\sqrt{\bar{\Phi}}$.

Seite 96, Gl. (16): $r_2 = + r_a \int \dots$ statt $- r_a \int \dots$

Seite 97, Gl. (17): $r_{b2} = + \dots$ statt $-$, $r'_{b2} = + \dots$ statt $-$.

Seite 99, Gl. (26): $\frac{1}{f} = \frac{c_1}{\Phi_0} + \frac{c_2}{\Phi_0^2}$ statt $\frac{c_2}{\Phi_0} + \frac{c_2}{\Phi_0^2}$.

Seite 100, Anm. 2: $\sqrt{\frac{\varepsilon}{U} \cdot \overline{PP'}}$ statt $\frac{\varepsilon}{U} \cdot \overline{PP'}$.

Seite 125, Gl. (61): auf der rechten Seite ist ein Minuszeichen hinzuzufügen.

Seite 200, Abb. 221: Die Polbezeichnungen sind zu vertauschen.

Seite 237, Z. 4 v. u.: Zinksulphid statt Zinksilikat.

Seite 257, Abb. 309 u. 310: a) Lichtbild vor dem Versuch, b) Elektronenbild beim Anheizen, c) Elektronenbild nach längerem Brennen.

¹ In der Aufstellung sind nur Formeln, Zahlen und ähnliche sachliche Irrtümer richtiggestellt, nicht dagegen falsche Zitate. Erwähnungen experimenteller Untersuchungen von E. RUPP sind gestrichen zu denken; vgl. hierzu C. RAMSAUER: Jb. Forsch.-Inst. 4 (1936), Einführung.

² Den Hinweis verdanken wir Herrn Prof. JOOS.

³ Den Hinweis verdanken wir Fr. Dr. RUNGE und Herrn Dr. MALSCH.

Seite 268, Z. 6 v. u.: 6 mm^2 statt $1\frac{1}{2} \text{ mm}^2$ Kathodenfläche.

Seite 272, letzter Absatz: 10μ statt 5μ .

Seite 285, Abb. 352: Die Abbildung stellt das Geschwindigkeitsspektrum von Elektronen nach dem Durchgang durch eine Folie dar¹.

Seite 316, Abschn. h: $\lambda_0 = h/mc = 0,0242 \text{ \AA}$ statt $12,2 \text{ \AA}$.

Literaturverzeichnis.

(Literatur 1934 bis Mitte 1936².)

1. ARDENNE, M. v.: Hochfr. u. Elektroakust. **44**, 166 (1934).
2. — Hochfr. u. Elektroakust. **45**, 73 (1934).
3. — Hochfr. u. Elektroakust. **46**, 1 (1935).
4. — Z. Physik. **88**, 251 (1934).
5. — Z. Physik. **92**, 822, 827 (1934).
- 5a. — Elektr. Nachr.-Techn. **13**, 230 (1936).
6. BARBER, N. F.: Electr. Engng. **3**, 20 (1935).
7. BEDFORD, L. H.: Proc. physic. Soc., Lond. **46**, 882 (1934).
8. — and O. S. PUCKLE: J. Instn. electr. Engr. **75**, 63 (1934).
9. BEDREAG, C. G.: Bull. Soc. roum. Physique **36**, 31 (1934).
10. BEHNE, R.: Ann. Physik **26**, 372 (1936).
11. — Ann. Physik **26**, 385 (1936).
12. BENHAM, W. E.: J. Instn. electr. Engr. **75**, 388 (1934).
13. BERGER, K.: Bull. schweiz. elektrotechn. Ver. **26**, 651 (1935).
14. BIEN, R. P.: Physic. Rev. **47**, 806 (1935).
15. BOERSCH, H.: Ann. Physik **26**, 631 (1936).
16. — Ann. Physik **27**, 75 (1936).
17. BONDY, H.: Verh. dtsch. physik. Ges. **16**, 25 (1935).
18. BOUWERS, A.: Physica **2**, 145 (1935).
19. BORRIES, B. v. u. E. RUSKA: Z. VDI **79**, 519 (1935).
20. BRIGGS, G. H.: Proc. roy. Soc., Lond. **143**, 604 (1934).
21. BRÖLLY, A. H.: Electr. Engng. **53**, 1153 (1934).
22. BRÜCHE, E.: Arch. Elektrotechn. **28**, 384 (1934).
23. — Arch. Elektrotechn. **29**, 79 (1935).
24. — Arch. Elektrotechn. **29**, 642 (1935).
25. — Kolloid-Z. **69**, 389 (1934).
26. — Z. Physik. **92**, 815, 826 (1934).
27. — Z. Physik. **98**, 77 (1935).
28. — Jb. AEG-Forsch.-Inst. **4**, 25 (1936).
29. — u. W. KNECHT: Z. techn. Physik **15**, 461 (1934).
30. — — Z. techn. Physik **16**, 95 (1935).
31. — — Z. Physik. **92**, 462 (1934).
32. — u. H. MAHL: Z. techn. Physik **16**, 623 (1935).
33. — — Z. techn. Physik **17**, 81 (1936).
34. — — Z. techn. Physik **17**, 262 (1936).
35. — u. A. RECKNAGEL: Z. techn. Physik **17**, 126 (1936).
36. — u. W. SCHAFFERNICHT: Elektr. Nachr.-Techn. **12**, 381 (1935).
37. BUCHERER, A. H.: Ann. Physik **28**, 513 (1909).
38. BURGERS W. E. and J. J. A. PLOOS VAN AMSTEL: Nature, Lond. **136**, 721 (1935).
39. CALBICK, C. J. and C. J. DAVISSON: Physic. Rev. **45**, 764 (1934).

¹ Den Hinweis verdanken wir Herrn Dr. KLEMPERER.

² Außerdem sind einige ältere Arbeiten aufgenommen, die in dem Buche „Geometrische Elektronenoptik“ noch nicht zitiert worden waren.

40. CHEVALLIER, P. E. L.: Franz. Patent 699478. (1929/31).
41. COOLIDGE, W. D.: X-Ray-Studies, 1919.
42. DIECKMANN, M. u. R. HELL: DRP. 450187. (1925/27).
43. DIELS, K. u. M. KNOLL: Z. techn. Physik 16, 617 (1935).
44. DESERNO: Arch. Elektrotechn. 29, 139 (1935).
45. DOSSE, J.: Z. techn. Physik 17, 121 (1936).
46. — u. M. KNOLL: Arch. Elektrotechn. 29, 729 (1935).
47. DRIEST, E. u. H. MÜLLER: Z. wiss. Mikrosk. 52, 53 (1935).
48. FANSELAU, G.: Z. Physik 54, 260 (1929).
49. FARNSWORTH, P. T.: Amer. Pat. 1 773 980. (1927/30).
50. — Brit. Pat. 368721. (1930/32).
51. — Fernsehen 2, 125 (1931). (Bericht von HEWEL.)
52. — J. Franklin Inst. 218, 411 (1934).
53. Fernseh A.-G.: Franz. Pat. 739208. (1931/33).
54. — Franz. Pat. 790362. (1934/35).
55. FOELSCH, K.: Arch. Elektrotechn. 30, 139 (1936).
56. FRENKEL, J. u. S. BOBKOVSKY: Physik. Z. Sowjet-Union 5, 464 (1934).
57. FRY, T. C.: Amer. Math. monthly 39, 199 (1932).
58. FÜNFER, E.: Z. techn. Physik 15, 582 (1934).
59. FUNK, H. u. H. STEPS: Physik. Z. 35, 663 (1934).
60. GLASER, A. u. W. HENNEBERG: Z. techn. Physik 16, 222 (1935).
61. — W.: Z. Physik 97, 177 (1935).
62. GNAN, J.: Ann. Physik 20, 361 (1934).
63. GRAUPNER, H.: Arch. Elektrotechn. 28, 477 (1934).
64. — Arch. Elektrotechn. 29, 529 (1935).
65. HANSEN, W. W. and D. L. WEBSTER: Rev. Scient. Instr. 7, 17 (1936).
66. HEHLGANS, F.: Z. techn. Physik 16, 194 (1936).
67. — Jb. Forsch.-Inst. 4, 47 (1936).
68. HEIMANN, W.: Fernsehen u. Tonfilm 6, 1 (1935).
69. — Elektr. Nachr.-Techn. 12, 68 (1935).
70. HENNEBERG, W.: Ann. Physik 19, 335 (1934).
71. — Ann. Physik 20, 1 (1934).
72. — Ann. Physik 21, 390 (1934).
73. — Z. Physik 90, 742 (1934).
74. — J. Instn. electr. Engr. 76, 111 (1935).
75. — Z. Physik 94, 22 (1935).
76. — Z. Instrumentenkde 55, 300 (1935).
77. — u. A. RECKNAGEL: Z. techn. Physik 16, 230 (1935).
78. — — Z. techn. Physik 16, 621 (1935).
79. HENRIOT, E.: Rev. Opt. théor. instrum. 14, 146 (1935).
80. HERTZ, G. u. F. G. HOUTERMANS: Österr. Patent 142068. (1932/35).
81. HERZOG, R.: Z. Physik 89, 447 (1935).
82. — Arch. Elektrotechn. 29, 790 (1935).
83. — Z. Physik 97, 596 (1935).
84. — u. J. MATTAUCH: Ann. Physik 19, 345 (1934).
85. — — Z. Physik 89, 786 (1934).
86. HESS, E.: Z. Physik 92, 274 (1934).
87. HOLST, G.: DRP. 535208. (1928/31).
88. — J. H. DE BOER, M. C. TEVES and C. F. VEENEMANS: Physica 1, 297 (1934).
89. HOTTENROTH, G.: Z. Physik, im Druck.
90. HUDEC, E.: Elektr. Nachr.-Techn. 11, 376 (1934).
91. — Elektr. Nachr.-Techn. 56, 28 (1935).
92. — Telegr.- u. Fernspr.-Techn. 24, 125 (1935).

93. HUGHES, A. L., V. ROJANSKI and J. H. McMILLEN: *Physic. Rev.* **33**, 1069 (1929).
94. JOHANNSON, H.: *Z. Physik* **90**, 748 (1934).
95. — *Ann. Physik* **21**, 274 (1934).
96. — u. W. KNECHT: *Z. Physik* **86**, 367 (1933).
97. JOHNSON, R. P. and W. SHOCKLEY: *Physic. Rev.* **48**, 973 (1935).
98. — — *Physic. Rev.* **49**, 436 (1935).
99. KEMNITZ, G., M. KNOLL u. W. WALCHER: *Z. Physik* **96**, 612 (1935).
100. KIEPENHEUER, K. O.: *Naturwiss.* **22**, 297 (1934).
101. KIRKPATRICK, P. and J. G. BECKERLEY: *Rev. Scient. Instr.* **7**, 24 (1936).
- 101a. KLEEN, W. u. H. ROTHE: *Telefunkenröhre* **2**, 109 (1936).
102. KLEMPERER, O.: *Philos. Mag.* **20**, 545 (1935).
103. KLUGE, W.: *Z. Physik* **93**, 789 (1935).
104. — *Z. techn. Physik* **16**, 184 (1935).
105. KNECHT, W.: *Ann. Physik* **20**, 161 (1934).
106. KNOLL, M.: *Arch. Elektrotechn.* **28**, 1 (1934).
107. — *Z. techn. Physik* **15**, 584 (1934).
108. — *Z. techn. Physik* **16**, 467 (1935).
109. — u. J. SCHLOEMILCH: *Arch. Elektrotechn.* **28**, 507 (1934).
110. KOCH, J. u. W. WALCHER: *Z. Physik* **97**, 131 (1935).
- 110a. KRAUSE, F.: *Z. Physik* **102**, 417 (1936).
111. KRUG, W.: *Arch. Elektrotechn.* **30**, 157 (1936).
112. LEWIS, W. B. and B. V. BOWDEN: *Proc. roy. Soc., Lond.* **145**, 235 (1934).
113. MCKEEHAN, L. W.: *Rev. Scient. Instr.* **7**, 150 (1936).
114. MAHL, H.: *Tschermaks Mineral. Mitt.* **46**, 289 (1935).
115. — *Z. Physik* **98**, 321 (1935).
116. — u. J. POHL: *Z. techn. Physik* **16**, 219 (1935).
117. MALOFF, J. G.: *Electronics* **4**, 10 (1934).
118. — and D. W. EPSTEIN: *Proc. Instn. Radio Engr.* **22**, 1386 (1934).
119. MALSCH, F.: *Arch. Elektrotechn.* **28**, 349 (1934).
120. — u. F. A. BECKER: *Arch. Elektrotechn.* **28**, 580 (1934).
121. — u. E. WESTERMANN: *Arch. Elektrotechn.* **28**, 63 (1934).
122. — — *Arch. Elektrotechn.* **28**, 517 (1934).
123. MARTON, L.: *Nature, Lond.* **133**, 911 (1934).
124. — *Bull. Belg.* **20**, 92 (1934).
125. — *Bull. Belg.* **20**, 439 (1934).
126. — *Physic. Rev.* **46**, 527 (1934).
127. — *Rev. Opt. théor. instrum.* **14**, 129 (1935).
128. — *Bull. Belg.* **21**, 553 (1935).
129. — *Bull. Belg.* **21**, 606 (1935).
130. — u. M. NUYENS: *Wis- en Natuurkd. Tijdschr.* **6**, 159 (1933).
131. MATTAUCH, J.: *Physik. Z.* **35**, 567 (1934).
132. — u. R. HERZOG: *Z. Physik* **89**, 786 (1934).
133. NISHIYAMA, Z.: *Sci. Rep. Tôhoku Univ.* **23**, 637 (1934).
134. NOTTINGHAM, W. B.: *Physic. Rev.* **47**, 806 (1935).
135. ORTH, R. T., P. A. RICHARDS and L. B. HEADRICKS: *Proc. Instn. Radio Engr.* **23**, 1308 (1935).
136. PERKINS, T. B.: *Proc. Instn. Radio Engr.* **23**, 1308 (1935).
137. — and W. H. KAUFMANN: *Proc. Instn. Radio Engr.* **23**, 1324 (1935).
138. POHL, J.: *Z. techn. Physik* **15**, 579 (1934).
139. RECKNAGEL, A.: *Z. Physik* **98**, 355 (1935).
140. REIMANN, A. L.: *Nature, Lond.* **133**, 833 (1934).
141. ROBERTS, C. E. C.: *Brit. Pat.* 318331. (1928/29).
- 141a. ROTHE, H. u. W. KLEEN: *Telefunkenröhre* **2**, 1 (1936).
142. RUSKA, E.: *Z. Physik* **87**, 580 (1934).

143. RUSKA, E.: Z. Physik **89**, 90 (1934).
 144. SCHAFFERNICHT, W.: Z. Physik **93**, 762 (1935).
 145. — Jb. AEG.-Forsch.-Inst. **4**, 45 (1936).
 146. — Z. techn. Physik, im Druck (Tagungsvortrag).
 147. SCHENK, D.: Ann. Physik **23**, 240 (1935).
 148. — Z. Physik **98**, 753 (1936).
 149. SCHERZER, O.: Z. Physik **101**, 23 (1936).
 150. SCHNABEL, W.: Z. techn. Physik **17**, 25 (1936).
 151. SCHWARTZ, E.: Fernsehen u. Tonfilm **6**, 37, 47 (1935).
 152. SEEMANN, H.: Z. Physik **92**, 253 (1934).
 153. SMITH, S. P., C. E. SZEGHÖ and E. BRADSHAW: J. Instn. electr. Engr. **76**, 656 (1935).
 154. SMYTHE, W. R., L. W. RUMBAUGH and S. S. WEST: Physic. Rev. **45**, 220 (1934).
 155. — — — Physic. Rev. **45**, 724 (1934).
 156. STABENOW, G.: Z. Physik **96**, 634 (1935).
 157. STEPHANS, W. E.: Physic. Rev. **45**, 513 (1934).
 158. — and A. L. HUGHES: Physic. Rev. **45**, 123 (1934).
 159. STINCHFIELD, J. M.: J. Instn. electr. Engr. **53**, 1608 (1934).
 160. TALLQVIST, HJ.: Comm. Fenn. **6**, Nr 11 (1933).
 161. TUVE, M. A., O. DAHL and L. R. HAFSTAD: Physic. Rev. **48**, 241 (1935).
 163. WALLRAFF, A.: Arch. Elektrotechn. **29**, 351 (1935).
 164. WALLAUSCHEK, R. u. P. BERGMANN: Z. Physik **94**, 329 (1935).
 165. WEBSTER, D. L., W. W. HANSEN and K. KIRKPATRIK: Physic. Rev. **48**, 486 (1935).
 166. WEHNELT, A. u. W. SCHILLING: Z. Physik **98**, 286 (1935).
 167. WESTERMANN, E.: Z. techn. Physik **16**, 262 (1935).
 168. — Arch. Elektrotechn. **30**, 109 (1936).
 169. ZWORYKIN, V. K.: Hochfr. u. Elektroakust. **43**, 109 (1934).
 170. — Electronics **9**, 10 (1936).
 171. — and G. A. Morton: J. opt. Soc. Amer. **26**, 181 (1936).
 172. — Z. techn. Physik **17**, 170 (1936).

Diese Arbeit wurde Juni 1936 abgeschlossen. Die Literatur ist bis April 1936 berücksichtigt. Spätere Arbeiten und unveröffentlichte Ergebnisse sind nur soweit berücksichtigt, als sie uns rechtzeitig zu Gesicht kamen.

Inhalt der Bände 1—15.

(1922—1936.)

I. Namenverzeichnis.

	Band	Seite
Angenheister, G. (Göttingen), Bodenschwingungen	15	310—364
Auerbach, Friedrich (Berlin), Die neuen Wandlungen der Theorie der elektrolytischen Dissoziation	1	228—255
Bartels, J. (Berlin-Eberswalde), Die höchsten Atmosphärenschichten	7	114—157
— Geophysikalischer Nachweis von Veränderungen der Sonnenstrahlung	9	38—78
Becker, Fr. (Berlin-Potsdam), Über interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum	9	1—37
— (Bonn), Das lokale Sternsystem	11	1—30
— und W. Grotrian (Berlin-Potsdam), Über die galaktischen Nebel und den Ursprung der Nebellinien	7	8—91
Benedicks, C. (Stockholm), Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektrizität	8	25—68
Bjerrum, Niels (Kopenhagen), Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen	5	125—145
Blaton, J. (Lemberg), s. unter A. Rubinowicz		
Bodenstein, Max (Hannover), Chemische Kinetik	1	197—209
— Photochemie	1	210—227
Boegehold, H. (Jena), Über die Entwicklung der Theorie der optischen Instrumente seit ABBE	8	69—146
Bonhoeffer, K. F. (Berlin), Über die Eigenschaften der freien Wasserstoffatome	6	201—230
Born, Max (Göttingen), Chemische Bindung und Quantenmechanik	10	387—444
Bothe, W. , s. unter R. Fleischmann		
Bottlinger, K. F. (Berlin-Neubabelsberg), Die Rotation der Milchstraße	11	31—63
Braunbek, W. (Stuttgart), Zustandsgleichung und Zustandsbegrenzung des festen Körpers	6	124—154
Brill, A. (Berlin-Neubabelsberg), Die Strahlung der Sterne .	3	1—37
Brodhun, E. (Berlin), Die Entwicklung der Photometrie in diesem Jahrhundert	6	231—278
Brüche, E. (Berlin), Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln	8	185—228
— und W. Henneberg (Berlin), Geometrische Elektronenoptik	15	365—421
ten Bruggencate, P. (Greifswald), Die veränderlichen Sterne	10	1—83
v. Brunn, A. (Danzig-Langfuhr), Der empirische Zeitbegriff	4	70—85
Cassel, H. (Berlin), Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes	6	104—123
Coehn, Alfred (Göttingen), Kontaktpotential	1	175—196
Dehlinger, Ulrich (Stuttgart), Röntgenforschung in der Metallkunde	10	325—386
Eirich, F. und H. Mark (Wien), Hochmolekulare Stoffe in Lösung	15	1—43

	Band	Seite
Estermann, I. (Hamburg), Elektrische Dipolmomente von Molekülen	8	258—306
Eucken, A. (Breslau), Der NERNSTSCHE Wärmesatz	1	120—162
Falkenhagen, H. (Köln), Struktur elektrolytischer Lösungen	14	130—200
Farkas, L. (Berlin-Dahlem), Über Para- und Orthowasserstoff	12	163—218
Fleischmann, R. und W. Bothe (Heidelberg), Künstliche Kern- γ -Strahlen, Neutronen, Positronen	13	1—56
— — Künstliche Kernumwandlung	14	1—41
Franck, J. (Göttingen), Neuere Erfahrungen über quanten- haften Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen	2	106—123
Frerichs, Rudolf (Berlin-Charlottenburg), Das Wasserstoff- isotop	13	257—309
Freundlich, Erwin (Berlin-Potsdam), Die Energiequellen der Sterne	6	27—43
Freundlich, H. (Berlin-Dahlem), Die Orientierung von Mole- külen an Grenzflächen	12	82—114
Frumkin, A. (Moskau), Die Elektrokapillarkurve	7	235—275
Geib, K. H. (Leipzig), Atomreaktionen	15	44—105
Geiger, H. (Tübingen), Die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung	14	42—78
Geiringer, Hilda (Brüssel) und Willy Prager (Istanbul), Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand	13	310—363
Gerlach, Walther (Tübingen), Magnetismus und Atombau	2	124—146
— Atomstrahlen	3	182—198
Grammel, R. (Stuttgart), Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender Wellen	1	92—119
Grotian, W. , s. unter F. Becker		
Gudden, B. (Göttingen), Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluß der Metalle	3	116—159
— (Erlangen), Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halb- leiter	13	223—256
Güntherschulze, A. (Berlin-Charlottenburg), Elektrische Ven- tile und Gleichrichter	3	277—315
Guth, E. und H. Mark (Wien), Die Viskosität von Lösungen, besonders von Lösungen hochmolekularer Stoffe	12	115—162
Halpern, O. , s. unter Hans Thirring		
Hanle, W. (Göttingen), Die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz	4	214—232
— und K. Larché (Jena), Die Lichtausbeute bei Stoßanregung	10	285—324
Heckmann, G. (Göttingen), Die Gittertheorie der festen Körper	4	100—153
Henneberg, W. , s. unter E. Brüche		
Henning, F. (Berlin-Lichterfelde), Wärmestrahlung	1	163—174
— Erzeugung und Messung tiefer Temperaturen	2	88—105
Hertz, Paul (Göttingen), Statistische Mechanik	1	60—91
Herzberg, Gerhard (Darmstadt), Die Prädissoziation und ver- wandte Erscheinungen	10	207—284
Hess, R. (München), Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne	3	38—54
Hettner, G. (Berlin), Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen über die Radiometerkräfte	7	209—234
Hiedemann, E. (Köln), Ultraschall	14	201—263
v. Hippel, A. (Kopenhagen), Der elektrische Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren	14	79—129

	Band	Seite
Hopmann, J. (Bonn), Die Bewegungen der Fixsterne	2	1–18
Houtermans, F. G. (Berlin-Charlottenburg), Neuere Arbeiten über Quantentheorie des Atomkerns	9	123–221
Hückel, E. (Zürich), Zur Theorie der Elektrolyse	3	199–276
Hund, F. (Leipzig), Molekelbau	8	147–184
– Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen	15	189–228
Jeffreys, Harold (Cambridge), The origin of the solar system	7	1–7
Johnsen, A. (Berlin), Fortschritte im Bereich der Kristall- struktur	1	270–297
Jordan, P. (Hamburg), Die Lichtquantenhypothese. Ent- wicklung und gegenwärtiger Stand	7	158–208
Kallmann, H. und H. Mark (Berlin-Dahlem), Der COMPTONSche Streuprozeß	5	267–325
– H. Schüler (Berlin-Neubabelsberg), Hyperfeinstruktur und Atomkern	11	134–175
Katz, J. R. (Kopenhagen), Die Quellung I. Teil	3	316–404
– Die Quellung II. Teil	4	154–213
Kienle, Hans (Göttingen), die astronomischen Prüfungen der allgemeinen Relativitätstheorie	3	55–66
Kirchner, F. (München), Elektroneninterferenzen und Röntgen- interferenzen	11	64–133
– (Leipzig), Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoff- kerne	13	57–88
Kirsch, G. (Wien), Atomzertrümmerung	5	165–191
Kneser, H. O. (Marburg), Der aktive Stickstoff	8	229–257
Kohl, K. (Erlangen), Über ungedämpfte elektrische Ultra- kurzwellen	9	275–341
Kohlrausch, K. W. F. (Graz), Der experimentelle Beweis für den statistischen Charakter des radioaktiven Zerfallsgesetzes	5	192–212
Kohlschütter, Arnold (Bonn), Spektroskopische Parallaxen- forschung	12	1–35
Kopfermann, Hans (Berlin-Charlottenburg), Die Bestimmung von Kernmomenten mit Hilfe der Molekularstrahlmethode	15	229–261
Kopff, A. (Heidelberg), Das Milchstraßensystem	2	50–81
– (Berlin-Dahlem), Probleme der fundamentalen Positions- astronomie	8	1–24
Kratzer, A. (Münster), Stand der Theorie der Bandenspektren	1	315–334
Lanczos, Cornel (Frankfurt a. M., z. Z. Lafayette, Indiana), Die neue Feldtheorie Einsteins	10	97–132
Landé, Alfred (Tübingen), Fortschritte beim ZEEMAN-Effekt	2	147–162
Larché, K. , s. unter W. Hanle		
Laski, G. (Berlin), Ultrarotforschung	3	86–115
v. Laue, M. (Berlin-Zehlendorf), Röntgenstrahlenspektroskopie	1	256–269
– Die dynamische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen in neuer Form	10	133–158
Mark, H. , s. unter H. Kallmann		
– s. unter F. Eirich		
– s. unter E. Guth		
Masing, G. und M. Polanyi (Berlin), Kaltreckung und Ver- festigung	2	177–245
Meissner, W. (Berlin-Charlottenburg), Supraleitfähigkeit	11	218–263

	Band	Seite
Meitner, Lise (Berlin-Dahlem), Der Zusammenhang zwischen β - und γ -Strahlen	3	160—181
Meyermann, B. (Göttingen), Die Schwankungen unseres Zeitmaßes	7	92—113
Minkowski, R. (Hamburg) und H. Spöner (Göttingen), Über den Durchgang von Elektronen durch Atome.	3	67—85
Noddack, I. und W. (Berlin-Charlottenburg), Das Rhenium	6	333—373
Orthmann, W. (Berlin), Kritische Arbeiten zur elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte	6	155—200
Paneth, Fritz (Berlin), Das periodische System der chemischen Elemente	1	362—403
— Über das Element 72 (Hafnium)	2	163—176
Pease, F. G. (Pasadena, Cal.), Interferometer Methods in Astronomy	10	84—96
Peierls, R. (Zürich), Elektronentheorie der Metalle	11	264—322
Pietsch, Erich (Berlin), Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — clean up — und verwandte Erscheinungen	5	213—266
Polanyi, M. , s. unter G. Masing		
Prager, R. (Berlin-Neubabelsberg), Die Fortschritte der Astronomie im Jahre 1921	1	1—25
— Willy , s. unter Hilda Geiringer		
Prey, A. (Prag), Die Theorie der Isostasie, ihre Entwicklung und ihre Ergebnisse	4	30—69
Pringsheim, Peter (Berlin), Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz	1	335—361
— Lichtelektrische Ionisierung von Gasen	5	146—164
Rubinowicz, A. und J. Blaton (Lemberg), Die Quadrupolstrahlung	11	176—217
Rupp, E. (Berlin), Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung	9	79—122
Sack, H. (Leipzig), Dipolmoment und Molekularstruktur	8	307—366
Scheibe, Adolf (Berlin-Charlottenburg), Genaue Zeitmessung	15	262—309
Schiebold, E. (Leipzig), Kristallstruktur der Silikate	11	352—434
— Kristallstruktur der Silikate, II. Teil	12	219—296
Schmidt, Hermann (Düsseldorf), Die Gesamtwärmestrahlung fester Körper	7	342—383
Schnauder, G. (Berlin-Potsdam), Entwicklung und Stand der Parallaxenforschung	2	19—49
Schoenberg, Erich (Breslau), Über die Strahlung der Planeten	5	1—46
Schüler, H. , s. unter H. Kallmann		
Schwab, Georg-Maria (München), Theoretische und experimentelle Fortschritte auf dem Gebiet der heterogenen Gasreaktionen	7	276—341
Seliger, Paul (Berlin-Lichterfelde), Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie	5	47—95
— Das photographische Meßverfahren — Photogrammetrie, II. Teil	6	279—332
Simon, F. (Berlin), Fünfundzwanzig Jahre NERNST'Scher Wärmesatz	9	222—274
Smekal, Adolf (Halle a. d. S.), Festigkeitseigenschaften spröder Körper	15	106—188

	Band	Seite
Sponer, H. (Göttingen), Optische Bestimmung. Dissoziationswärme von Gasen	6	75—103
— s. unter R. Minkowski		
Steinhaus, W. (Berlin-Charlottenburg), Über unsere Kenntnis von der Natur der ferromagnetischen Erscheinungen und von den magnetischen Eigenschaften der Stoffe.	6	44—74
Steinke, E. G. (Königsberg i. Pr.), Die kosmische Ultrastrahlung	13	89—147
Stracke, G. (Berlin-Dahlem), Die kleinen Planeten	4	1—29
Strömgren, Elis (Kopenhagen), Unsere Kenntnisse über die Bewegungsformen im Dreikörperproblem	4	233—242
Stuart, H. A. (Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.), Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau	10	159—206
Suhrmann, R. (Breslau), Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten	13	148—222
Thirring, Hans (Wien), Die Relativitätstheorie	1	26—59
— (Wien), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Erster Teil: Die Entwicklung bis 1926	7	384—431
— und O. Halpern (Leipzig), Die Grundgedanken der neueren Quantentheorie. Zweiter Teil: Die Weiterentwicklung seit 1926	8	367—508
Tomaschek, Rudolf (Marburg/Lahn), Die Messungen der zeitlichen Änderungen der Schwerkraft	12	36—81
Vogt, E. (Marburg), Magnetismus der metallischen Elemente	11	323—351
— H. (Heidelberg), Der innere Aufbau und die Entwicklung der Sterne	6	1—26
Wanach, B. (Berlin-Potsdam), Die Polhöenschwankungen	2	82—87
Wegener, Alfred (Graz), Ergebnisse der dynamischen Meteorologie	5	96—124
Wehnelt, A. (Berlin-Dahlem), Die Oxydkathoden und ihre praktischen Anwendungen	4	86—99
Wentzel, Gregor (München), Fortschritte der Atom- und Spektraltheorie.	1	298—314

II. Sachverzeichnis.

Aggregatzustand , adsorbierter (H. Cassel, Berlin)	6	104—123
Astronomie , Fortschritte im Jahre 1921 (R. Prager, Berlin-Neubabelsberg)	1	1—25
Atmosphärenschichten , höchste (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	7	114—157
Atom- und Spektraltheorie , Fortschritte (Gregor Wentzel, München)	1	298—314
Atombau und Magnetismus (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
Atome , Durchgang von Elektronen (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen)	3	67—85
— und Moleküle, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen (J. Franck, Göttingen).	2	106—123
Atomkern , Neuere Arbeiten über Quantentheorie des (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Hyperfeinstruktur und (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg)	11	134—175
Atomreaktionen (K. H. Geib, Leipzig)	15	44—105

	Band	Seite
Atomstrahlen (W. Gerlach, Tübingen)	3	182—198
Atomzertrümmerung (G. Kirsch, Wien)	5	165—191
Bandenspektren , Stand der Theorie (R. Kratzer, Münster) .	1	315—334
β- und γ-Strahlen , Zusammenhang (Lise Meitner, Berlin-Dahlem)	3	160—181
Bodenschwingungen (G. Angenheister, Göttingen)	15	310—364
Chemische Bindung und Quantenmechanik (Max Born, Göttingen)	10	387—404
Chemische Elemente , Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
Chemische Kinetik (Max Bodenstein, Hannover)	1	197—209
Comptonischer Streuprozeß (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Dipolmoment und Molekularstruktur (H. Sack, Leipzig) . .	8	307—366
Dipolmomente , elektrische, von Molekülen (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306
Dissoziation , elektrolytische, neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
Dissoziationswärme von Gasen, optische Bestimmung (H. Sponer, Göttingen)	6	75—103
Dreikörperproblem , Bewegungsformen (Elis Strömgren, Kopenhagen)	4	233—242
Druck , Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund, Leipzig)	15	189—228
Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Elektrokapillarkurve (A. Frumkin, Moskau)	7	235—275
Elektrolyse , Theorie (E. Hückel, Zürich)	3	199—276
Elektrolyte , starke, Kritische Arbeiten zu ihrer elektrolytischen Theorie (W. Orthmann, Berlin)	6	155—200
Elektrolytische Dissoziation , Neue Wandlungen der Theorie (F. Auerbach, Berlin)	1	228—255
— Lösungen , Struktur (H. Falkenhagen, Köln)	14	130—200
Elektronen , Durchgang durch Atome (R. Minkowski, Hamburg und H. Sponer, Göttingen)	3	67—85
— freie , als Sonden des Baues der Molekeln (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Elektronenbeugung , Experimentelle Untersuchungen (E. Rupp, Berlin)	9	79—122
Elektroneninterferenzen und Röntgeninterferenzen (F. Kirchner, München)	11	64—133
Elektronenoptik , geometrische (E. Brüche und W. Henneberg, Berlin)	15	365—421
Elektronentheorie der Metalle (R. Peierls, Zürich)	11	264—322
Element 72 (Hafnium) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Elemente , chemische, Periodisches System (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
Elementumwandlung durch schnelle Wasserstoffkerne (F. Kirchner, Leipzig)	13	57—88
Feldtheorie , Einsteins neue (Cornel Lanczos, Frankfurt a. M.)	10	97—132
Ferromagnetische Erscheinungen und magnetische Eigenschaften der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlottenburg)	6	44—74

	Band	Seite
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart)	6	124—154
Fester Körper, Gittertheorie (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
— Wärmestrahlung (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
— Zustandsgleichung und -begrenzung (W. Braunbek, Stuttgart)	6	124—154
Festigkeitseigenschaften spröder Körper (Adolf Smekal, Halle a. d. S.)	15	106—188
Fixsterne, Bewegungen (J. Hopmann, Bonn)	2	1—18
γ-Strahlen, Kern-, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	13	1—56
Gasabsorption unter Einfluß elektrischer Entladung (Erich Pietsch, Berlin)	5	213—266
Gasreaktionen, heterogene, theoretische und experimentelle Fortschritte (Georg-Maria Schwab, München)	7	276—341
Gittertheorie, Feste Körper (G. Heckmann, Göttingen)	4	100—153
Gleichrichter und Ventile, elektrische (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg)	3	277—315
Grenzflächen, Orientierung von Molekülen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem)	12	82—114
Hafnium (Element 72) (Fritz Paneth, Berlin)	2	163—176
Halbleiter, elektronischer, elektrische Leitfähigkeit (B. Guden, Erlangen)	13	223—256
Hochmolekulare Lösungen, Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien)	12	115—162
Hochmolekulare Stoffe in Lösung (F. Eirich und H. Mark, Wien)	15	1—43
Hyperfeinstruktur und Atomkern (H. Kallmann, Berlin-Dahlem und H. Schüler, Berlin-Neubabelsberg)	11	134—175
Interferometer Methods in Astronomy (F. G. Pease, Pasadena, Cal.)	10	84—96
Interstellare Massen und die Absorption des Sternlichtes im Weltraum (Fr. Becker, Berlin-Potsdam)	9	1—37
Ionen, Elektrische Kräfte und Wirkungen (Niels Bjerrum, Kopenhagen)	5	125—145
Ionisierung, lichtelektrische, von Gasen (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
Isostasie, Theorie und Entwicklung ihrer Ergebnisse (A. Prey, Prag)	4	30—69
Kaltreckung und Verfestigung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Kern-γ-Strahlen, künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	13	1—56
Kernmomente, Bestimmung mit Hilfe der Molekularstrahlmethode (Hans Kopfermann, Berlin-Charlottenburg)	15	229—261
Kernumwandlung, Künstliche (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	14	1—41
Kerr-Effekt, Lichtzerstreuung und Molekülbau (H. A. Stuart, Königsberg, z. Z. Berkeley, Cal.)	10	159—206
Kontaktpotential (Alfred Coehn, Göttingen)	1	175—196

	Band	Seite
Kosmische Ultrastrahlung (E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.)	13	89—147
— — Die Sekundäreffekte (H. Geiger, Tübingen)	14	42—78
Kristallisierte Stoffe, Elektrizitätsleitung (Bernhard Gudden, Göttingen)	3	116—159
Kristallstruktur, Fortschritte (A. Johnsen, Berlin)	1	270—297
Kristallstruktur der Silikate (E. Schiebold, Leipzig)	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold, Leipzig)	12	219—296
Kurzwellen, Ultra-, ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Lichtausbeute bei Stoßanregung (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
Lichtelektrische Ionisierung der Gase (Peter Pringsheim, Berlin)	5	146—164
— Wirkung und Photolumineszenz (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Lichtquantenhypothese, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Lichtzerstreuung und Molekülbau, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg)	10	159—206
Lösung, Hochmolekulare Stoffe in (F. Eirich und H. Mark, Wien)	15	1—43
Lösungen, besonders hochmolekulare, Viskosität (E. Guth und H. Mark, Wien)	12	115—162
— Struktur elektrolytischer (H. Falkenhagen, Köln)	14	130—200
Magnetische Eigenschaften und ferromagnetische Erscheinungen der Stoffe (W. Steinhaus, Berlin-Charlottenburg)	6	44—74
Magnetismus und Atombau (W. Gerlach, Tübingen)	2	124—146
— der metallischen Elemente (E. Vogt, Marburg)	11	323—351
Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund, Leipzig)	15	189—228
Mechanik isotroper Körper im plastischen Zustand (Hilda Geiringer, Brüssel und Willy Prager, Istanbul)	13	310—363
— statistische (Paul Hertz, Göttingen)	1	60—91
Metalle, Elektronentheorie (R. Peierls, Zürich)	11	264—322
Metallische Elemente, Magnetismus (E. Vogt, Marburg)	11	323—351
Metallkunde, Röntgenforschung in der (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Meteorologie, dynamische, Ergebnisse (Alfred Wegener, Graz)	5	96—124
Milchstraße, Die Rotation der (K. F. Bottlinger, Berlin-Neubabelsberg)	11	31—63
Milchstraßensystem (A. Kopff, Heidelberg)	2	50—81
Molekelbau (F. Hund, Leipzig)	8	147—184
— Freie Elektronen als Sonden (E. Brüche, Berlin)	8	185—228
Molekularstrahlmethode, Zur Bestimmung von Kernmomenten (Hans Kopfermann, Berlin-Charlottenburg)	15	229—261
Molekularstruktur und Dipolmoment (H. Sack, Leipzig)	8	307—366
Molekülbau und Lichtzerstreuung, Kerr-Effekt (H. A. Stuart, Königsberg)	10	159—206
Moleküle und Atome, Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstoßen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
— Elektrische Dipolmomente (I. Estermann, Hamburg)	8	258—306

	Band	Seite
Moleküle, Orientierung an Grenzflächen (H. Freundlich, Berlin-Dahlem)	12	82—114
Nebel, galaktische und Ursprung der Nebellinien (Fr. Becker und W. Grotrian, Berlin-Potsdam)	7	8—91
Nernstscher Wärmesatz (A. Eucken, Breslau)	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Neutronen (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	13	1—56
Optische Instrumente seit ABBE, ihre Theorie (H. Boegehold, Jena)	8	69—146
Ortho- und Parawasserstoff (L. Farkas, Berlin-Dahlem)	12	163—218
Oxydkathoden, Praktische Anwendungen (A. Wehnelt, Berlin-Dahlem)	4	86—99
Parallaxenforschung, Entwicklung und Stand (G. Schnauder, Berlin-Potsdam)	2	19—49
— spektroskopische (Arnold Kohlschütter, Bonn)	12	1—35
Para- und Orthowasserstoff (L. Farkas, Berlin-Dahlem)	12	163—218
Periodisches System, chemische Elemente (Fritz Paneth, Berlin)	1	362—403
Photochemie (M. Bodenstein, Hannover)	1	210—227
Photoeffekt, äußerer, an adsorbierten Schichten (R. Suhrmann, Breslau)	13	148—222
Photographisches Meßverfahren (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	5	47—95
— — II. Teil (Paul Seliger, Berlin-Lichterfelde)	6	279—332
Photolumineszenz und lichtelektrische Wirkung (Peter Pringsheim, Berlin)	1	335—361
Photometrie, ihre Entwicklung in diesem Jahrhundert (E. Brodhun, Berlin)	6	231—278
Planeten, kleine (G. Stracke, Berlin-Dahlem)	4	1—29
— Strahlung (Erich Schoenberg, Breslau)	5	1—46
Plastischer Zustand, Mechanik isotroper Körper im (Hilda Geiringer, Brüssel und Willy Prager, Istanbul)	13	310—363
Polhöhenchwankungen (B. Wanach, Berlin-Potsdam)	2	82—87
Positionsastronomie, fundamentale (A. Kopff, Berlin-Dahlem)	8	1—24
Positronen (R. Fleischmann und W. Bothe, Heidelberg)	13	1—56
Prädissoziation und verwandte Erscheinungen (G. Herzberg, Darmstadt)	10	207—284
Quadrupolstrahlung (A. Rubinowicz und J. Blaton, Lemberg)	11	176—217
Quantenhafter Energieaustausch bei Zusammenstößen von Atomen und Molekülen (J. Franck, Göttingen)	2	106—123
Quantenhypothese, Licht-, Entwicklung und gegenwärtiger Stand (P. Jordan, Hamburg)	7	158—208
Quantenmechanik und chemische Bindung (Max Born, Göttingen)	10	387—444
Quantentheorie des Atomkerns, Neuere Arbeiten (F. G. Houtermans, Berlin-Charlottenburg)	9	123—221
— Grundgedanken I. Teil (Hans Thirring, Wien)	7	384—431
— — II. Teil (O. Halpern, Leipzig und Hans Thirring, Wien)	8	367—508
Quellung, I. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	3	316—404
— II. Teil (J. R. Katz, Kopenhagen)	4	154—213

	Band	Seite
Radioaktives Zerfallsgesetz , Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . .	5	192—212
Radiometerkräfte , Neuere experimentelle und theoretische Untersuchungen (G. Hettner, Berlin)	7	209—234
Relativitätstheorie (Hans Thirring, Wien)	1	26—59
— allgemeine, Astronomische Prüfungen (Hans Kienle, Göttingen)	3	55—66
Resonanzfluoreszenz , Magnetische Beeinflussung (W. Hanle, Göttingen)	4	214—232
Rhenium (I. und W. Noddack, Berlin-Charlottenburg) . . .	6	333—373
Röntgenforschung in der Metallkunde (Ulrich Dehlinger, Stuttgart)	10	325—386
Röntgeninterferenzen , Elektroneninterferenzen und (F. Kirchner, München)	11	64—133
Röntgenstrahlenspektroskopie (M. v. Laue, Berlin-Zehlendorf)	1	256—269
Röntgenstrahleninterferenzen , Die dynamische Theorie in neuer Form (M. v. Laue, Berlin)	10	133—158
Schwerkraft , Messung der zeitlichen Änderungen (Rudolf Tomaschek, Marburg/Lahn)	12	36—81
Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung (H. Geiger, Tübingen)	14	42—78
Silikate , Kristallstruktur (E. Schiebold, Leipzig)	11	352—434
— — II. Teil (E. Schiebold, Leipzig)	12	219—296
Solar system , The origin (H. Jeffreys- Cambridge)	7	1—7
Sonnenstrahlung , Veränderungen, geophysikalischer Nachweis (J. Bartels, Berlin-Eberswalde)	9	38—78
Spektral- und Atomtheorie (Gregor Wentzel, München) . .	1	298—314
Spektroskopische Parallaxenforschung (Arnold Kohlschütter, Bonn)	12	1—35
Sterne , Energiequellen (E. Freundlich, Berlin-Potsdam) . .	6	27—43
— Innerer Aufbau und Entwicklung (H. Vogt, Heidelberg)	6	1—26
— Statistik der Leuchtkräfte (R. Hess, München)	3	38—54
— Strahlung (A. Brill, Berlin-Neubabelsberg)	3	1—37
— veränderliche (P. ten Bruggencate, Greifswald)	10	1—83
Sternlicht , Absorption im Weltraum und interstellare Massen (Fr. Becker, Berlin-Potsdam)	9	1—37
Sternsystem , lokales (Fr. Becker, Bonn)	11	1—30
Stickstoff , aktiver (H. O. Kneser, Marburg)	8	229—257
Stoßanregung , Lichtausbeute (W. Hanle und K. Larché, Jena)	10	285—324
Streuprozeß , COMPTONScher (H. Kallmann und H. Mark, Berlin-Dahlem)	5	267—325
Supraleitfähigkeit (W. Meissner, Berlin-Charlottenburg) .	11	218—263
Temperatur , Materie unter sehr hohen Drucken und Temperaturen (F. Hund, Leipzig)	15	189—228
Temperaturen , tiefe, Erzeugung und Messung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	2	88—105
Thermoelektrizität , Jetziger Stand der grundlegenden Kenntnisse (C. Benedicks, Stockholm)	8	25—68
Ultrakurzwellen , ungedämpfte elektrische (K. Kohl, Erlangen)	9	275—341
Ultrarotforschung (G. Laski, Berlin)	3	86—115
Ultraschall (E. Hiedemann, Köln)	14	201—263

	Band	Seite
Ultrastrahlung, kosmische (E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.)	13	89—147
— Die Sekundäreffekte der kosmischen (H. Geiger, Tübingen)	14	42—78
Ventile und Gleichrichter, elektrische (Güntherschulze, Berlin-Charlottenburg)	3	277—315
Veränderliche Sterne (P. ten Bruggencate, Greifswald) . .	10	1—83
Verfestigung und Kaltreckung (G. Masing und M. Polanyi, Berlin)	2	177—245
Viskosität von Lösungen, besonders hochmolekularer (E. Guth und H. Mark, Wien)	12	115—162
Wärmesatz, NERNST'Scher (A. Eucken, Breslau)	1	120—162
— — fünfundzwanzig Jahre (F. Simon, Berlin)	9	222—274
Wärmestrahlung (F. Henning, Berlin-Lichterfelde)	1	163—174
— fester Körper (Hermann Schmidt, Düsseldorf)	7	342—383
Wasserstoff, Para-, Ortho- (L. Farkas, Berlin-Dahlem) . . .	12	163—218
Wasserstoffatome, freie, ihre Eigenschaften (K. F. Bonhoeffer, Berlin)	6	201—230
Wasserstoffisotop (Rudolf Frerichs, Berlin-Charlottenburg)	13	257—309
Wasserstoffkerne, schnelle, Elementumwandlung (F. Kirchner, Leipzig)	13	57—88
Wellen, Neuere Untersuchungen über kritische Zustände rasch umlaufender (R. Grammel, Stuttgart)	1	92—119
Zeemaneffekt, Fortschritte (A. Landé, Tübingen)	2	147—162
Zeitbegriff, empirischer (A. v. Brunn, Danzig-Langfuhr) . . .	4	70—85
Zeitmaß, Schwankungen (B. Meyermann, Göttingen)	7	92—113
Zeitmessung, Genaue (Adolf Scheibe, Berlin-Charlottenburg)	15	262—309
Zerfallsgesetz, radioaktives, Experimenteller Beweis für statistischen Charakter (K. W. F. Kohlrausch, Graz) . . .	5	192—212
Zustandsgleichung und -begrenzung des festen Körpers (W. Braunbek, Stuttgart)	6	124—154